

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**CATALIZADORES Pd/Al₂O₃-La₂O₃:
CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA
EN LA REDUCCIÓN DE NO CON H₂**

Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias

PRESENTA

M. en C. ARTURO BARRERA RODRÍGUEZ

ASESORA: Dra. Margarita Viniegra Ramírez

México D.F. a 4 de Marzo de 2003

DEDICATORIA

Dedico el presente trabajo de Tesis Doctoral a mis padres Prof. Juan Barrera Sales y la Sra. Gloria Evila Rodríguez Alvarez, como una muestra de gratitud a quienes me han guiado por este camino y me han brindado su total apoyo. A mis hermanos con fraternal aprecio, Juan, Odón, Enrique, Raúl, Edith, Yanin e Iram por su apoyo y comprensión. A mis sobrinos con especial cariño, Diana, Sari Dulce María, Arturo Salvador, Yadira, Itzel, Guival, Luis Enrique, Fernando, Juan Axel e Iram Tarik.

AGRADECIMIENTOS

Con todo respeto y estimación a la Dra. Margarita Viniegra Ramírez por el asesoramiento de la presente Tesis Doctoral.

A los miembros del jurado que amablemente hicieron la revisión de este trabajo de Tesis Doctoral y aportaron sus valiosas observaciones:

Dr. Ricardo Gómez Romero (Presidente)
Dr. Sergio Gómez Torres (Secretario)
Dra. Gabriela Díaz Guerrero (Vocal)
Dr. Esteban López Salinas (Vocal)
Dra. Margarita Viniegra Ramírez (Vocal)

Con todo respeto y estimación al Dr. Sergio Fuentes Moyado por su apoyo moral e incentivo de superación que me ha brindado.

A las siguientes personas por su valiosa cooperación y asistencia técnica en el desarrollo del presente proyecto de investigación de Tesis:

Dr. Pedro Bosh Giral
M.C. Antonio Gómez-Cortés
Ing. Victor Hugo Lara
Ing. Ricardo Rosas Cedillo
M.C. Patricia Castillo
Sr. Francisco Ruíz
M.C. M. Eloísa Aparicio
Sr. G. Vilchis
Dr. A Boronin

Con estimación a los compañeros de trabajo del Laboratorio de Catálisis por su apoyo y sugerencias:

Dr. Gilberto Córdoba

Dra. Nancy Martín

Dra. Patricia Villamil

M.C. Alejandro López

M.C. Fernando Morales

M.C. David Gonzalez

Con estimación y aprecio a mis amigos por sus consejos aportados:

Dr. J. Manuel Quintana M.

Dr. Jesús Arenas A.

M.C. Adrian Fuentes B.

Con aprecio a mi prima, Dra. M.L. Judith Cardoso Martínez por el apoyo moral que me ha brindado.

Al CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) por la beca de estudios doctorales otorgada.

Al proyecto CONACYT N° 25381-A para el desarrollo de la Tesis Doctoral.

ÍNDICE

Página

Capítulo I

1.1 Introducción	1
1.2 Relevancia del Proyecto.....	4
1.3 Objetivos	5
1.3.1 Ojetivos generales	5
1.3.2 Objetivos específicos.....	5

Capítulo II

Aspectos generales de los catalizadores de Pd soportados en Al₂O₃ modificada con La₂O₃	6
2.1 Catalizadores de tres vías de Pd.....	6
2.2 Sistemas de Al ₂ O ₃ modificados con La ₂ O ₃	7
2.2.1 Características estructurales de materiales La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	9
2.2.2 Métodos de síntesis de materiales de Al ₂ O ₃ modificados con La ₂ O ₃	10
2.3 Catalizadores de Pd/Al ₂ O ₃ modificados con La ₂ O ₃	10
2.3.1 Métodos de síntesis de catalizadores Pd/Al ₂ O ₃ modificados con La ₂ O ₃	12
2.3.1.1 Sistemas Pd/La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	12
2.3.2.2 Sistemas Pd/Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	12
2.4 Reacciones catalíticas para la eliminación de los gases de escape automotriz...	14
2.4.1 Eliminación catalítica de NO.....	15
2.4.2 Reducción catalítica de NO con H ₂	17

Capítulo III

Experimentación

3.1 Preparación de catalizadores	20
3.1.1 Método sol - gel	20
3.1.2 Método de coprecipitación	21
3.2 Caracterización	23
3.2.1 Características texturales	24
3.2.2 Características estructurales	24
3.2.2.1 Difracción de rayos-X	24
3.2.2.2 Funciones de distribución radial	25
3.2.2.3 Microscopía electrónica de barrido	26
3.2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión	26
3.2.2.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X	26
3.2.2.6 Espectroscopía UV-Visible	27
3.2.2.7 Distribuciones de tamaño de cristalito	27
3.2.2.8 Distribuciones de tamaño de partícula	28
3.2.3 Características de Reducibilidad	28
3.2.3.1 Reducción a temperatura programada	28
3.2.4 Análisis cualitativo y cuantitativo	29
3.2.5 Análisis térmico diferencial.....	29
3.2.6 Características de oxidación	29
3.2.6.1 Oxidación a temperatura programada	29
3.2.7 Características de desorción de NO.....	30
3.2.7.1 .Desorción a temperatura programada de NO.....	30
3.3 Actividad Catalítica en la reducción de NO con H ₂	30

Resultados Experimentales y Discusión

Óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ y catalizadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados por sol-gel

4.1 Características texturales	32
4.1.1 Área superficial específica BET.....	32
4.1.2 Volumen total de poro.....	33
4.1.3 Isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno	34
4.1.4 Distribuciones de tamaño de poro	35
4.2 Características Estructurales	38
4.2.1 Cristalinidad.....	38
4.2.1.1 Al_2O_3	38
4.2.1.2 La_2O_3	40
4.2.1.3 Óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	41
4.2.2 Funciones de distribución radial (RDF)	44
4.2.2.1 Óxidos simples $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y La_2O_3	44
4.2.2.2 Óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	45
4.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	48
4.2.4 Microestructura	51
4.2.4.1 La_2O_3	51
4.2.4.2 Óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	54
4.2.5 Estado de oxidación del La_2O_3	59
4.2.6 Espectroscopía UV-Visible	61
4.2.7 Estructura cristalina de los catalizadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	62
4.2.7.1 Catalizadores calcinados.....	62
.....4.2.7.2 Catalizadores reducidos a alta temperatura.....	63
4.2.8 Distribuciones de tamaño de cristalito en catalizadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$.	69
4.2.9 Distribuciones de tamaño de partícula en catalizadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	72
4.3 Propiedades de reducibilidad	75

4.3.1 Óxidos binarios Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	75
4.3.2 Catalizadores Pd/Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	77
4.4 Propiedades de oxidación	92
4.4.1 Oxidación a temperatura programada de catalizadores Pd/Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ ..	92
4.5 Propiedades de desorción de NO.....	99
4.5.1 Desorción a temperatura programada de NO sobre Pd/Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	99
4.6 Actividad catalítica en la reducción de NO con H ₂	103
4.6.1 Actividad catalítica sobre los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	103
4.6.2 Actividad catalítica sobre los catalizadores Pd/Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	107

Capítulo V

Óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃ y catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ preparados por coprecipitación

5.1 Área superficial específica BET	126
5.2 Características estructurales.....	127
5.3 Estado de oxidación de los óxidos binarios Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	128
5.4 Espectros de Absorción UV-Visible	133
5.5 Reducibilidad	134
5.6 Actividad catalítica en la reducción de NO con H ₂	139
Conclusiones	149
Trabajo futuro	156
Apendice A	157
A.1 Análisis cualitativo de los óxidos binarios por WDXS y fluorescencia de Rayos-X.....	157
A.2 Análisis cuantitativo por ZAF-WDXS de los óxidos binarios.....	159
A.3 Cálculo del % de conversión de NO en la reducción de NO con H ₂	161
A.4 Cálculo del % de selectividad en la reducción de NO con H ₂	161
Bibliografía	164

RESUMEN

En la presente tesis doctoral se realizó un estudio básico de algunas propiedades fisicoquímicas de catalizadores de Pd soportados en óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel a fin de comprender un poco mejor el efecto de adición de La_2O_3 a los catalizadores de Pd sobre la actividad y selectividad catalítica en la reacción de NO con H_2 . Para propósito de comparación los óxidos binarios fueron preparados también por el método de coprecipitación a partir de precursores orgánicos.

Uno de los objetivos generales del presente trabajo de tesis fue encontrar la composición más adecuada del soporte modificado a fin de obtener catalizadores con alta selectividad a N_2 y mínima formación de N_2O y NH_3 en la reacción de NO con H_2 . Para esto se varió la concentración de La_2O_3 en los óxidos binarios permitiendo estudiar sistemáticamente la influencia de la composición del soporte sobre las propiedades fisicoquímicas del catalizador. De esta forma, en el presente trabajo se intentó dar una explicación del papel de La_2O_3 en los catalizadores Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ sobre la actividad y selectividad en la reducción de NO con H_2 . Las principales propiedades fisicoquímicas estudiadas fueron las texturales, estructurales, de reducibilidad, oxidación y desorción.

Los resultados indican que las propiedades fisicoquímicas así como la selectividad catalítica en la reducción de NO con H_2 se modifican con la concentración de La_2O_3 . Se obtuvieron catalizadores con alta selectividad a N_2 principalmente para alta concentración de La_2O_3 . Un hallazgo importante en este trabajo fue que los catalizadores Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados por sol-gel tuvieron alta selectividad a N_2 a temperaturas más bajas ($< 250\text{ }^\circ\text{C}$) que los catalizadores Pd/ Al_2O_3 , indicando su potencial para la disociación de NO bajo condiciones totalmente reductoras. Dicha propiedad la atribuimos a la creación de nuevos sitios activos a través de la formación de un complejo superficial por efecto de la interacción fuerte entre el Pd y La_2O_3 . La selectividad catalítica en la reducción de NO con H_2 fue función del grado de interacción Pd- La_2O_3 y de la relación molar de reactantes. El papel de La_2O_3 en los catalizadores de Pd es promover la redispersión o esparcimiento del Pd por efecto de la interacción fuerte con el soporte y promover tanto la oxidación del Pd como la disociación de NO a bajas temperaturas ($< 250\text{ }^\circ\text{C}$) favoreciendo la formación de N_2 .

Capítulo I

1.1 Introducción

En los últimos años, ha surgido un gran interés en el estudio de los catalizadores de Pd debido a su potencial para el control de los gases de escape automotriz. La razón para su aplicación en los convertidores catalíticos se debe a que pueden llevar a cabo las funciones de los catalizadores de tres vías ordinarios de Rh/Pt.

La función principal del Rh en los catalizadores de tres vías es básicamente la eliminación del NO. Sin embargo, el Rh es escaso y muy caro, por lo cual se prefiere sustituir al Rh por el Pd debido a su mayor abundancia y menor costo. El uso del Pd es atractivo también ya que ofrece los siguientes beneficios: capacidad para catalizar la oxidación de hidrocarburos a temperaturas más bajas, mayor estabilidad térmica, durabilidad a altas temperaturas, y control simultáneo de NO, CO e hidrocarburos en la región cercana al punto estequiométrico ($A/F = 14.7$) [1-7]. Estas propiedades de los catalizadores de Pd han llevado al empleo de la 4ª GENERACION de los catalizadores automotrices desde 1995 (Pd-only TWC) [7,8].

Sin embargo, el problema fundamental con el uso de los catalizadores de solo Pd es que son menos activos para la conversión de NO comparado con los catalizadores basados en Rh, debido a su más baja capacidad para disociar el NO especialmente cuando las condiciones de los gases de escape automotriz son reductoras y estequiométricas [9,10].

A fin de mejorar la actividad catalítica de los catalizadores de solo Pd, se ha propuesto la adición de óxidos de tierras raras, especialmente La_2O_3 [11-14]. Muraki *et al.* [11-13], fueron los primeros en reportar que la adición de La_2O_3 a los catalizadores de Pd/ $\alpha-Al_2O_3$ incrementa la actividad en la reducción de NO ($GHSV = 30,000 h^{-1}$). A pesar de este hallazgo, estos autores no profundizaron en el estudio de las propiedades fisicoquímicas del catalizador a fin de entender el efecto de adición del La_2O_3 sobre las propiedades catalíticas del Pd, y tampoco reportaron resultados de selectividad catalítica.

Por otra parte, la adición de La_2O_3 a la alúmina tiene muchos beneficios, por ejemplo, se ha reportado que el La_2O_3 no solo mejora la estabilidad térmica de la $\gamma-Al_2O_3$

sino que impide la sinterización del Pd evitando la desactivación térmica [7,14-22]. Además, el La_2O_3 mejora la resistencia al envenenamiento del Pd con azufre disminuyendo el riesgo de desactivación, descompone el NO a temperaturas superiores a 350 °C y es menos caro que los metales de uso común en los catalizadores de escape automotriz [23-29].

La síntesis de estos sistemas se ha llevado a cabo generalmente por el método de impregnación secuencial para obtener catalizadores del tipo $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [14-17, 29-35]. Sin embargo, se ha sugerido que el comportamiento catalítico de los catalizadores de Pd es función tanto del método de preparación utilizado [36,37] como de la composición del soporte [38,39], debido a que de ellos dependen las propiedades fisicoquímicas del catalizador resultante, afectando directamente las propiedades de adsorción y catalíticas.

Una de las desventajas de los sistemas preparados por impregnación sucesiva es la baja dispersión del La_2O_3 en el soporte, la cual limita los sitios de contacto con la fase activa. Sobre este aspecto, se ha sugerido que las propiedades catalíticas del Pd para la reducción de NO están relacionadas con la interacción entre las partículas de Pd y el soporte sobre el cual se depositan [24,40]. Con base en estos antecedentes, en la presente tesis doctoral nos hemos propuesto en aplicar rutas de síntesis de mezclado químico que son más apropiadas para obtener materiales con un mezclado homogéneo de componentes en el ámbito atómico y molecular. La idea básica para la aplicación de rutas de mezclado químico, es la de obtener materiales con alta cantidad de sitios de interacción Pd- La_2O_3 por medio de la alta dispersión del La_2O_3 en la alúmina.

A este respecto, el método sol-gel a partir de alcóxidos metálicos es la ruta de síntesis apropiada para la preparación de los óxidos alúmina-lantana con un mezclado homogéneo de componentes [41,42]. La revisión de la literatura indica que hay muy pocos trabajos reportados sobre la aplicación de catalizadores de Pd preparados por sol-gel para la reducción de NO [43,44]. Al analizar estos trabajos, observamos que no se reportan resultados de selectividad catalítica y es limitado el estudio de las propiedades fisicoquímicas del catalizador.

Por esto, nuestra propuesta concreta para el presente trabajo de tesis doctoral consiste en el estudio básico de algunas propiedades fisicoquímicas de catalizadores de Pd soportados en óxidos binarios Al_2O_3 - La_2O_3 preparados por sol-gel a fin de entender un

poco mejor el efecto del La_2O_3 sobre el comportamiento catalítico del Pd para la reducción de NO bajo condiciones reductoras totales. Suponemos que la aplicación del método sol-gel para la preparación de los óxidos binarios Al_2O_3 - La_2O_3 debería proporcionar soportes más homogéneos, con características fisicoquímicas distintas a las encontradas en los materiales preparados por los métodos convencionales de síntesis, que daría como resultado el mejoramiento de la actividad y selectividad catalítica del Pd para la reducción de NO.

Puesto que el problema principal para el uso de catalizadores de Pd para el control de los gases de escape automotriz es su pobre capacidad para descomponer el NO comparado con los basados en Rh, especialmente cuando las condiciones de los gases de escape son reductoras, en el presente proyecto de tesis doctoral los catalizadores Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 fueron probados en la reducción de NO con H_2 . La reducción de NO con H_2 es una reacción básica para la eliminación del NO en los gases de escape automotriz, siendo una línea de investigación muy intensa en la actualidad [45].

A pesar de la considerable cantidad de trabajo de investigación efectuado sobre la reducción de NO con H_2 con diferentes sistemas catalíticos, la existencia de reacciones colaterales indeseables provoca que muy pocos sistemas se puedan usar realmente en la práctica. A este respecto, la reacción de NO con H_2 está incluida en la categoría de reducción no selectiva, ya que generalmente se acompaña de la formación de compuestos indeseables de N_2O y NH_3 . Esto es uno de los obstáculos a vencer para la aplicación práctica de los catalizadores para el control de los gases de escape.

Un requisito importante para un buen catalizador automotriz es su capacidad para reducir selectivamente el NO a N_2 sin la producción de NH_3 en la presencia de H_2 [45]. La formación de NH_3 es el problema principal en los convertidores catalíticos especialmente bajo condiciones reductoras y estequiométricas. Por esto, obtener una alta selectividad a N_2 en condiciones totalmente reductoras es un parámetro indicador de la capacidad del catalizador para reducir selectivamente el NO bajo otras condiciones de operación más extremas.

Por otra parte, puesto que las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de Pd y su desempeño catalítico dependen de la composición del soporte, en el presente proyecto de investigación de tesis nos propusimos estudiar sistemáticamente el efecto de la variación de la concentración de La_2O_3 en los óxidos binarios Al_2O_3 - La_2O_3 sobre las propiedades

fisicoquímicas de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ y su relación con la actividad y selectividad catalítica en la reducción de NO con H₂. La prueba catalítica fue llevada a cabo para dos relaciones molares de reactivos (NO/H₂: 0.5 y 1). De esta forma, en la presente tesis doctoral se intenta establecer correlaciones entre composición del soporte, propiedades fisicoquímicas del catalizador, concentración molar de reactivos, y la actividad y selectividad catalítica en la reducción de NO con H₂.

Entre las características fisicoquímicas estudiadas, del soporte o del catalizador, se encuentran la porosidad, estructura, distribuciones del tamaño de cristalito y de partícula, composición, reducibilidad, oxidación y adsorción. Para ello, se utilizaron diversas técnicas de caracterización, tales como: fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS), espectroscopía de UV-Vis, dispersión de rayos-X de ángulo pequeño (SAXS), análisis térmico diferencial (DTA), espectroscopía de longitud de onda dispersa de rayos-X (WDS), espectroscopía de absorción atómica, reducción a temperatura programada (TPR), oxidación a temperatura programada (TPO) y desorción a temperatura programada (TPD).

1.2 Relevancia del proyecto

La presente tesis doctoral es un estudio fundamental de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ preparados por sol-gel y su efecto sobre la actividad y selectividad catalítica en la reducción de NO con H₂. En el presente trabajo de investigación se intenta obtener catalizadores que sean altamente selectivos a N₂ con mínima formación de N₂O y NH₃ bajo condiciones reductoras totales y se pretende contribuir al conocimiento sobre que características del catalizador influyen en la selectividad del mismo. El presente trabajo de tesis es el primero de una serie de proyectos propuestos a fin de mejorar el sistema catalítico y conducirlo a una aplicación real en los convertidores catalíticos.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivos generales

El objetivo central de la presente tesis doctoral es el estudio básico de algunas de las propiedades fisicoquímicas de catalizadores de Pd soportados en óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel y su efecto sobre la actividad y selectividad catalítica en la reducción de NO con H_2 . Esperamos que este estudio nos lleve también a encontrar la composición más adecuada de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ a fin de obtener catalizadores Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ con alta selectividad a N_2 y mínima formación de N_2O y NH_3 en la reducción de NO con H_2 . Un tercer objetivo general propuesto, es la comparación de las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores preparados por sol-gel con aquellas de catalizadores Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados por el método de coprecipitación a partir de precursores orgánicos. El método de coprecipitación con precursores orgánicos es también una ruta de mezclado químico adecuada para la síntesis de materiales multicomponentes homogéneos a nivel molecular.

1.3.2 Objetivos específicos

(1) Estudiar las propiedades texturales, estructurales, la reducibilidad, oxidación y adsorción de los materiales preparados por sol-gel y coprecipitación.

(2) Estudiar el efecto de la concentración de La_2O_3 en los óxidos binarios preparados por sol-gel y coprecipitación sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ y su comportamiento catalítico en la reducción de NO con H_2 .

(3) Correlacionar las características fisicoquímicas del catalizador con la actividad y selectividad catalítica en la reducción de NO con H_2 .

Capítulo II

Aspectos generales de los catalizadores de Pd soportados en alúmina modificada con La_2O_3

2.1 Catalizadores de tres vías de Pd

Los catalizadores de tres vías convencionales para el control de los gases de escape automotriz contienen generalmente metales nobles como el Pt, Pd y Rh. La función básica del Pt y Pd es controlar las emisiones de CO e hidrocarburos, mientras que el Rh se considera esencial para la eliminación del NO [3,46-49]. Estos catalizadores se componen principalmente de cerca de 0.1 a 0.15 % (0.9-2.2 g l^{-1} sobre la base del volumen de monolito de cerámica) de metales preciosos con una relación de Rh/Pt igual a 1/5, 10-20 % de CeO_2 , y el resto de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que es estabilizada con 1-2 % de La_2O_3 y/o BaO [8].

Sin embargo, en los catalizadores de tres vías modernos, se reemplaza casi totalmente al Pt por el Pd, con una relación masa Rh:Pd:Pt de 0-1:8-16:0-1 [50,51]. Adicionalmente, la sustitución del Rh por el Pd ha sido una de las metas principales ya que el Rh es muy escaso y muy caro debido a su gran demanda. Este propósito ha llevado a la 4ª GENERACION de los catalizadores de tres vías automotrices desde 1995 [7,8].

La idea de utilizar un catalizador con un solo metal noble para el control simultáneo de NO, CO e hidrocarburos fue propuesta inicialmente por investigadores de Esso en 1968 [46,52-54]. Sin embargo, el desarrollo de la tecnología catalítica adecuada para su aplicación ocurrió en los 80s [3].

A partir de los 90s, el uso de catalizadores de tres vías de solo Pd- (Pd-only TWC), se incrementó considerablemente, ya que se estableció que es posible controlar simultáneamente las emisiones de NO, CO e hidrocarburos en la región cercana al punto estequiométrico ($A/F = 14.7$) [3].

Sin embargo, los catalizadores de solo Pd tienen una pobre conversión de NO relativo a los catalizadores de Rh/Pt principalmente bajo condiciones reductoras y estequiométricas

[9,10,55]. No obstante, la reducción de NO es más efectiva en la ausencia de O₂, independientemente de si el catalizador utilizado es de solo Pd o aquel de Rh/Pt [6].

A diferencia de los catalizadores basados en Rh/Pt, los catalizadores de Pd son atractivos para ser utilizados en zonas de alta temperatura debido a su mayor resistencia térmica, por ejemplo, próximo a los puertos de escape del motor [3,8,50]. Esto es útil cuando se requiere controlar las emisiones de CO e hidrocarburos inmediatamente después del arranque del motor, como por ejemplo cuando el catalizador está frío, por lo cual es necesario llevar el catalizador rápidamente hasta la temperatura de operación.

Hay que señalar que si los catalizadores de solo Pd son promocionados con La₂O₃, entonces podrían ser los catalizadores efectivos a fin de obtener los estándares de emisión más severos que requieren de alta estabilidad térmica y de un mejor desempeño catalítico durante el arranque del motor. La adición de La₂O₃ no solo incrementa la estabilidad térmica de la γ -Al₂O₃, sino que también retarda la sinterización del Pd soportado [56].

2.2 Materiales de alúmina modificada con La₂O₃

La adición de La₂O₃ a la alúmina se ha enfocado generalmente para mejorar la estabilidad térmica del soporte y evitar la sinterización de los catalizadores metálicos soportados. La gama alúmina (γ -Al₂O₃) es el soporte más comunmente usado en los catalizadores para el control de los gases de escape automotriz debido a que puede proporcionar alta área superficial para la dispersión de la fase activa [7,8,57]. Sin embargo, a temperaturas de reacción superiores a 1000 °C, la γ -Al₂O₃ sufre sinterización gradual y su transformación en α -Al₂O₃ [20,58] lo cual, a la vez, resulta en la disminución del área superficial específica y la sinterización de la fase activa. Esto conduce a la desactivación térmica del catalizador.

Consecuentemente, ha sido necesario estabilizar las fases de transición de la alúmina a alta temperatura a fin de mejorar la durabilidad del catalizador. A este respecto, se ha establecido que la adición de La₂O₃ o de sus compuestos a γ -Al₂O₃ es efectiva para evitar la sinterización e incrementar la estabilidad térmica de los catalizadores de metales nobles [58-60]. Además, se ha reportado que la adición de La₂O₃ a la alúmina incrementa

la dispersión de metales como el Pt y Pd [22,60-62] y estabiliza el tamaño de partícula [15,63,64].

Shaper *et al.* [27-29] fueron los primeros en señalar el efecto estabilizador del lantano en sistemas de óxidos binarios de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. En sus estudios, reportaron que la adición de La_2O_3 a la alúmina retarda la pérdida del área superficial e incrementa la temperatura de transformación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Oudet *et al.* [16] y Béguin *et al.* [17] confirmaron el mismo efecto en sistemas del tipo La_2O_3 , Pr_2O_3 , y $\text{Nd}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Por otra parte, Subramanian *et al.* [65] estudiaron el sistema $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ a fin de encontrar la concentración óptima de La_2O_3 para obtener la máxima área superficial específica. Mientras que Mizukami *et al.* [66] y Masuda *et al.* [67] desarrollaron un método de mezclado químico a fin de obtener soportes de alúmina termoestables. Estos autores encontraron que el La_2O_3 es uno de los aditivos con mayor eficiencia para inhibir la sinterización, mientras que el alcóxido y el acetilacetonato son los precursores más apropiados para la alúmina y el aditivo correspondiente.

Si bien la estabilidad térmica de la alúmina ha sido resuelta mediante la adición de La_2O_3 o de sus compuestos, actualmente se continúan estudiando los sistemas de alúmina modificada con La_2O_3 por Arai *et al.* [20] a fin de desarrollar catalizadores térmicamente estables para la combustión catalítica; por Tadanaga *et al.* [18] en xerogeles y areogeles de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ y por Yang *et al.* [7] en catalizadores de Pd.

El La_2O_3 disperso sobre soportes convencionales como la alúmina puede tener, por sí mismo, aplicaciones interesantes en catálisis. La importancia de estos sistemas radica en el gran interés por el estudio de las propiedades catalíticas que presenta el La_2O_3 . Por ejemplo, se ha demostrado que el La_2O_3 es activo para la descomposición de NO a temperaturas superiores a 350 °C y para la reducción selectiva de NO a temperaturas mayores a 500 °C [25-28]. El La_2O_3 ofrece también ventajas de costo sobre los metales del grupo del Pt de uso común en los catalizadores de escape automotriz. Sin embargo, el uso de únicamente La_2O_3 como catalizador es muy poco atractivo desde el punto de vista industrial debido a su baja área superficial específica, por lo cual se prefiere dispersar el La_2O_3 sobre la alúmina para obtener sistemas catalíticos del tipo $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [29].

Las características fisicoquímicas de los materiales de alúmina modificada con La_2O_3 pueden ser cruciales para el comportamiento catalítico de los catalizadores de Pd. La forma en la que el La_2O_3 se deposita en la alúmina depende del método de preparación empleado, el cual influye en la forma de interacción entre el soporte y la fase activa, y consecuentemente en las propiedades de adsorción y catalíticas.

2.2.1 Características estructurales de los óxidos $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

En los sistemas de óxidos binarios $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, se supone que la estructura depende de la temperatura de calcinación y la concentración de La_2O_3 . Oudet *et al.* [16] y Béguin *et al.* [17] propusieron una estructura para la capa superficial de lantánido como una interface coherente con la alúmina de transición.

Bettman *et al.* [68] demostraron que a baja concentración de lantano se forma una capa bidimensional de iones de lantano sobre la superficie de la alúmina mientras que a alta concentración, el lantano se encuentra en la forma de La_2O_3 cristalino. También observaron la formación de un aluminato de lantano superficial (LaAlO_3) como resultado de la reacción entre el lantano y la alúmina después de calcinación a 800 °C.

Oudet *et al.* [16] obtuvieron resultados similares reportando la formación de microdominios de LaAlO_3 con una estructura tipo perovskita sobre la superficie de la alúmina. Por su parte Haack *et al.* [69] mostraron la presencia de iones de lantano dispersos a baja concentración ($\text{La}/\text{Al} < 0.15$) y la coexistencia de compuestos de La_2O_3 y LaAlO_3 a alta concentración. Washowski *et al.* [70] observaron también la formación de la fase LaAlO_3 con una estructura tipo perovskita y el incremento en la estabilidad térmica de la alúmina, mientras que Alvarez *et al.* [71] encontraron, teóricamente, la formación de una fase tipo perovskita en sistemas $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Hay que apuntar que la mayoría de estudios sobre las características estructurales de materiales de alúmina modificada con La_2O_3 se han efectuado en sistemas en donde el La_2O_3 es impregnado sobre la alúmina y, en el presente, son muy escasos los trabajos relacionados con las características estructurales de sistemas de óxidos binarios del tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel [18,72], por la dificultad que representa la homogeneidad del material.

2.2.2 Métodos de síntesis de materiales de alúmina modificada con La_2O_3

La revisión de la literatura sobre la preparación de materiales de alúmina modificada con La_2O_3 indica que éstos se preparan generalmente por el método de impregnación a humedad incipiente con soluciones de nitrato de lantano [15-17,63-65,68,74,75] o acetato de lantano [29] para obtener sistemas del tipo $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, y por la adición de hidróxidos de aluminio y lantano [16,60] a suspensiones de boehmita acuosas para obtener sistemas del tipo $\text{LaAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Recientemente, Holles *et al.* [75] prepararon materiales de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ por la suspensión de alúmina y acetilacetato de lantano en tolueno.

Fueron Mizukami *et al.* [66] quienes encontraron que el método sol-gel asistido por un agente complejante es efectivo a fin de obtener soportes de alúmina termoestables para los catalizadores de los gases de escape automotriz; mientras que Masuda *y col.* [67] desarrollaron un método por la ruta sol-gel, apropiado para la preparación de soportes multicomponentes (tipo $\text{CeO}_x\text{-MO}_x - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{La}, \text{Zr}$ y Pr)) a fin de mejorar la estabilidad térmica de los soportes de alúmina para los catalizadores automotrices

2.3 Catalizadores de Pd soportados en materiales de alúmina modificada con La_2O_3

El estudio de las propiedades catalíticas de los catalizadores de Pd soportados en materiales de alúmina modificada con La_2O_3 se motiva por los siguientes hallazgos: (1) el incremento en la estabilidad térmica a alta temperatura de los sistemas $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificados con La_2O_3 -la adición de La_2O_3 no solo mejora la estabilidad térmica de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ inhibiendo el cambio de fase, sino que impide la sinterización del Pd [63]; (2) el uso de La_2O_3 como soporte o promotor de los catalizadores de Pd tiene como efecto el mejoramiento en su comportamiento catalítico [76-79].

La hidrogenación de CO para la síntesis de metanol fue uno de los primeros trabajos que demostraron la alta actividad y selectividad de los catalizadores de Pd soportados o promocionados con La_2O_3 , a pesar del hecho de que el La_2O_3 por si solo es inactivo para esta reacción [77,78].

A finales de los años 80s, otro hallazgo significativo despertó el interés por el uso del La_2O_3 como soporte o promotor de los catalizadores de Pd: la adición de La_2O_3 a los catalizadores de tres vías de Pd incrementa su actividad catalítica en la reducción de NO [11-13]. Hay que señalar que, en esos trabajos, el La_2O_3 fue depositado sobre soportes de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para obtener sistemas del tipo $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tras estos hallazgos, algunos grupos de investigación realizaron los siguientes estudios con el fin de ampliar el conocimiento sobre el comportamiento catalítico de los catalizadores de Pd modificados con La_2O_3 :

Trimm *et al.* [80] en 1994 estudiaron el efecto de los óxidos de tierras raras en catalizadores de Pd soportados en alúmina sobre la reacción de desplazamiento gas - agua.

Fígoli *et al.* [24] en 1995 encontraron que la incorporación del La_2O_3 en catalizadores de Pd/ SiO_2 mejora la resistencia a la desactivación por envenenamiento con tiofeno en la hidrogenación de etilbenceno.

Valden *et al.* [21] en 1996 estudiaron la adsorción de NO y CO sobre catalizadores modelo de Pd soportados sobre substratos de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ adquiridos comercialmente (Kemira Metalkat Oy - Finland); en estos catalizadores la concentración de Pd fue de 7-8 % en peso, encontrando que el La_2O_3 modifica la adsorción de CO, pero no encontraron una evidencia real del efecto de promoción del La_2O_3 sobre la disociación del NO. Cabe aclarar que como los substratos de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron de origen comercial, los autores no describen el método de preparación de dichos óxidos.

En contraste, Hoelles *et al.* [75] en el 2000, encontraron que la presencia de La_2O_3 afecta los parámetros cinéticos de la reacción de NO con CO sobre catalizadores del tipo $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, sugiriendo que el La_2O_3 facilita la disociación del NO sobre ambos catalizadores.

Recientemente, Yang *et al.* [7] estudiaron el efecto de adición de La_2O_3 sobre la termoestabilidad de catalizadores de Pd/ Al_2O_3 y encontraron que en los catalizadores calcinados a temperaturas mayores a 1000 °C hay un aumento en la actividad para la oxidación catalítica simultánea de C_3H_8 , C_3H_6 y CO.

Como se puede observar, a excepción del trabajo de Valden *et al.* [81], la mayoría de estudios de actividad catalítica se han efectuado en sistemas del tipo $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

2.3.1 Métodos de síntesis de catalizadores Pd/Al₂O₃ modificados con La₂O₃

2.3.1.1 Sistemas Pd/La₂O₃/Al₂O₃

Los catalizadores de Pd soportados en materiales de alúmina modificada con La₂O₃ se preparan generalmente por el método de impregnación con soluciones de nitrato de lantano y soluciones acuosas de paladio [11-13,75,80,82-86]. En este tipo de sistemas, la alúmina se impregna primeramente con una capa de La₂O₃, seguido por una segunda impregnación con una solución de Pd para obtener catalizadores del tipo Pd/La₂O₃/Al₂O₃ (Fig. 2.1).

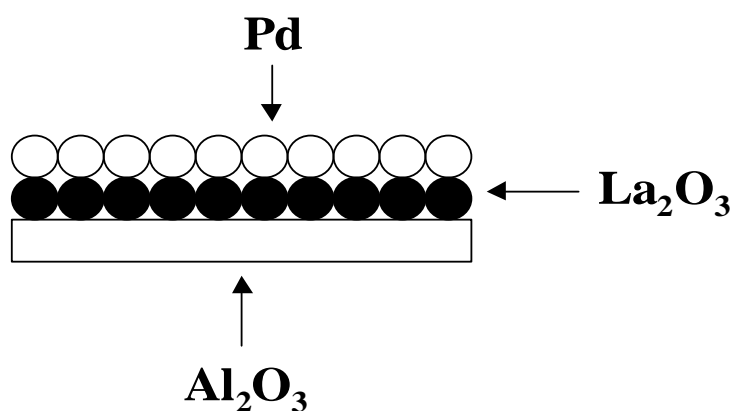


Fig. 2.1 Esquema que representa al sistema Pd/La₂O₃/Al₂O₃

2.3.1.2 Sistemas Pd/Al₂O₃-La₂O₃

A diferencia del método común de preparación de los catalizadores Pd/La₂O₃/Al₂O₃, la preparación de los sistemas Pd/Al₂O₃-La₂O₃, la cual corresponde al presente trabajo de tesis doctoral, consiste primeramente en la síntesis de los óxidos

binarios Al_2O_3 - La_2O_3 por los métodos sol-gel y coprecipitación de acuerdo a Masuda *et al.*[67] y Mizukami *et al.* [66], a partir de precursores orgánicos con algunas modificaciones en los procedimientos originales, seguido por la impregnación de los óxidos con una solución acuosa de Pd (Fig. 2.2). Cabe aclarar que el método de coprecipitación a partir de precursores orgánicos es también una ruta de síntesis adecuada para la preparación de materiales multicomponentes homogéneos.

En este tipo de sistemas, los óxidos binarios se caracterizan por la formación de enlaces de óxidos mixtos -Al-O-La- formando una red polimérica en su estructura, lo cual depende del grado de mezclado de los componentes a nivel molecular. A este respecto, la ruta de mezclado químico, mejor conocida como método sol-gel, que se basa en la hidrólisis y policondensación de alcóxidos metálicos ($\text{M}(\text{OR})_n$, donde M es un ion metálico y R es un grupo alquilo), es la vía de síntesis más apropiada.

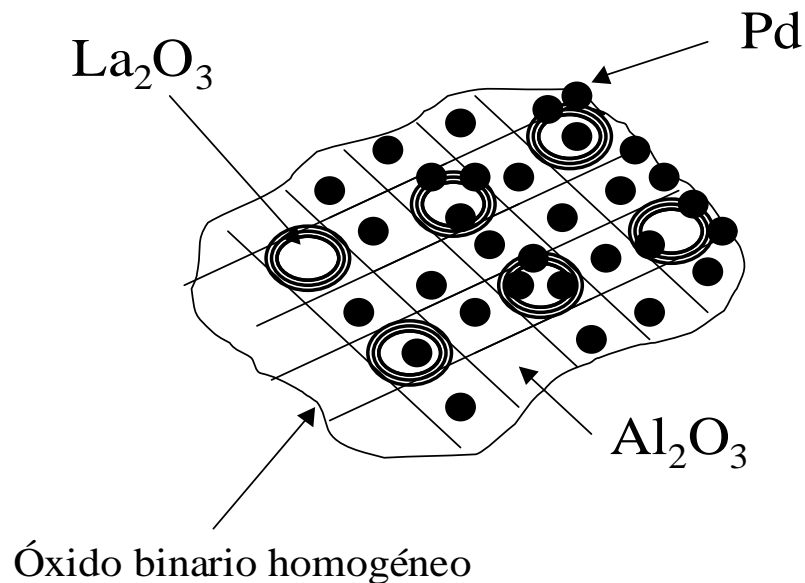


Fig. 2.2 Esquema que representa al sistema Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3

2.4 Reacciones catalíticas para la eliminación de los gases de escape automotriz.

El convertidor catalítico es la única tecnología disponible actualmente para obtener los estrictos estándares de las emisiones de escape automotriz [8]. En un convertidor se llevan a cabo una serie de reacciones catalíticas entre los diferentes constituyentes de los gases de escape (Fig. 2.3).

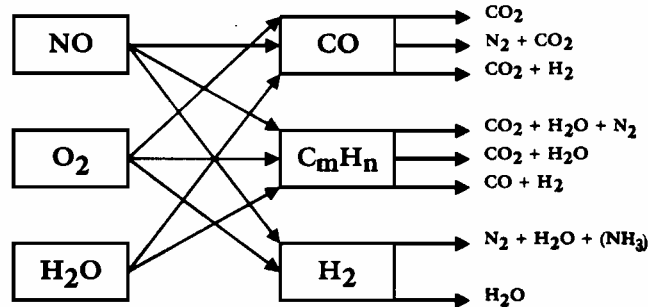
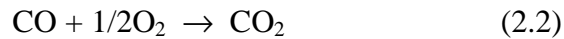
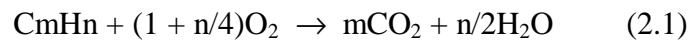


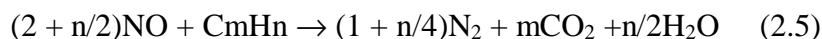
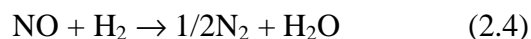
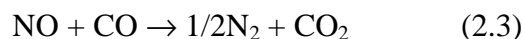
Fig. 2.3 Posibles reacciones entre algunos componentes en los gases de escape de un motor de combustión interna [50].

Las reacciones catalíticas principales que conducen a la eliminación de NO, CO, e hidrocarburos en un convertidor catalítico son las siguientes [8,50]:

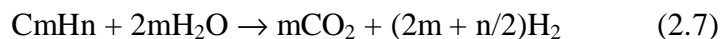
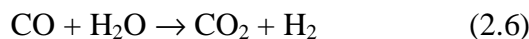
- (i) Reacciones con oxígeno (oxidación). Estas reacciones ocurren especialmente en condiciones de gas de escape estequiométricas ($A/F = 14.7$) y pobres ($A/F > 14.7$).



- (ii) Reacciones con NO (oxidación/reducción). Estas reacciones ocurren en condiciones de gas de escape estequiométricas ($A/F = 14.7$) y ricas ($A/F < 14.7$).



(iii) Adicionalmente, las reacciones de desplazamiento gas-agua y reformación de vapor pueden contribuir a la eliminación de CO e hidrocarburos, especialmente para composiciones de gases de escape ricas:



2.4.1 Eliminación catalítica de NO

Desde el punto de vista termodinámico, la molécula de NO es inestable incluso a muy altas temperaturas, su descomposición no se observa aún a 927 °C [87]. La elevada estabilidad térmica del NO se debe a su alta energía de disociación ($150 \text{ kcal mol}^{-1}$) y a su velocidad de descomposición extremadamente baja [87]. Por lo tanto, es ventajoso aplicar un catalizador para su descomposición o reducción catalítica.

El mecanismo de reducción de NO en los convertidores catalíticos es muy complejo debido a la gran variedad de los constituyentes involucrados en los gases de escape (Fig. 2.3) y a la relación variable de aire/combustible. Las especies reductoras más significativas en los gases de escape automotriz son el CO y el H₂ con una relación molar H₂/CO que varía entre 0.25 y 0.5 (tabla 2.1) [50,55].

La idea básica de la reducción del NO es la formación de moléculas de N₂ más estables y no contaminantes. Desafortunadamente, ni la reducción de NO con CO ni la

reducción de NO con H₂ se pueden considerar como selectivas ya que, en adición al N₂, se generan otros compuestos indeseables como el N₂O o NH₃.

Tabla 2.1

Composición aproximada de los gases de escape automotriz, para una relación de aire/combustible estequiométrica (A/F = 14.7) [55].

Componente	Contenido (% vol.)
CO	0.3-1.0
H ₂	0.1-0.3
O ₂	0.2-0.5
NO	0.05-0.15
Hidrocarburos	0.03-0.08
CO ₂	12.0
H ₂ O	13.0
N ₂	74.0

La reducción catalítica del NO se puede clasificar en tres categorías principales [45,50]:

1. La reducción catalítica selectiva de NO con NH₃, típica de las plantas químicas industriales y plantas estacionarias de potencia.
2. La reducción catalítica de NO en la presencia de CO y/o H₂, típica del control de la contaminación automotriz.
3. La reducción catalítica selectiva de NO en la presencia de hidrocarburos, un método que aún no ha logrado un uso industrial, pero que puede ser aplicado tanto al control de la contaminación automotriz como al de las plantas industriales.

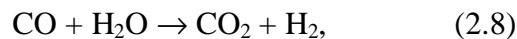
2.4.2 La reducción catalítica de NO con H₂

La reducción de NO en la presencia de H₂ es una línea de investigación intensiva para la eliminación del NO en los gases de escape automotriz [45]. El H₂ está siempre presente en los gases de escape, casi independientemente de la relación aire/combustible con una relación molar de NO/H₂ = 0.5 (tabla 2.1) [50,55].

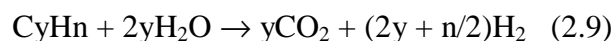
Shelef [87] señaló que hay tres fuentes posibles de H₂:

(a) Hidrógeno molecular del aire.

(b) Vapor de agua que se convierte H₂ en la reacción de desplazamiento gas-agua por los mismos catalizadores que reducen al NO:

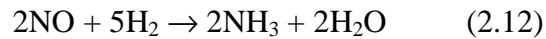
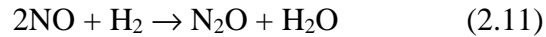
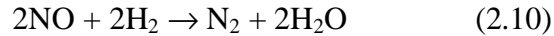


(c) El hidrógeno contenido en los hidrocarburos, que se genera en la reacción de reformación de vapor:



Para la mayoría de los catalizadores convencionales, el equilibrio de la reacción de desplazamiento gas-agua se obtiene rápidamente en los gases de escape, lo cual significa que la especie reductora dominante, CO, cambia a H₂ mientras los gases pasan sobre el catalizador [88]. Shelef [87] estableció que no hay barreras termodinámicas para la conversión de una gran parte de CO a CO₂ y H₂ cuando reacciona con H₂O, bajo las condiciones normales de los gases de escape (350- 700 °C) y con un contenido de agua del 10-15 % (tabla 2.1).

Debido a la presencia de H₂ en los gases de escape, la reducción catalítica de NO por H₂ sobre catalizadores de metales nobles originan las siguientes reacciones [89]:



La reducción de NO con H₂ se ha investigado con diferentes tipos de catalizadores, entre los que destacan óxidos de metales básicos, óxidos de metales mixtos como los compuestos tipo perovskita, catalizadores metálicos soportados, zeolitas intercambiadas con metal, y aleaciones; he aquí algunos ejemplos:

1. Catalizadores de Oxidos de Metales Básicos

Shelef y Gandhi [90] investigaron la reducción de NO con H₂ sobre catalizadores de cobre-cromita. Con estos óxidos, el NH₃ fue el producto principal de la reacción en un amplio intervalo de temperaturas.

2. Catalizadores de Metales Nobles

Los catalizadores de metales nobles son los más atractivos debido a sus altas conversiones a bajas temperaturas. Shelef y Gandhi [91] indicaron que la actividad en la reacción disminuye en el orden Pd>Ru>Pt>Os, o en el orden Pd>Pt>Rh>Ru de acuerdo a Taylor y Klimisch [92]. Ambos grupos encontraron que la selectividad a NH₃ fue más baja con Rh [93] y Ru [55,93]. Sin embargo, el Ru es muy poco atractivo por su nula actividad a bajas temperaturas (< 300 °C) y debido a su alta volatilidad a las temperaturas normales de operación [45]. Actualmente, los catalizadores de Rh exhiben las más altas actividades y selectividad en la reducción de NO con H₂ [45].

3. Aleaciones

Obuchi *et al.* [94] encontraron que la reducción de NO disminuye considerablemente con el aumento en la concentración de Au y Cu en aleaciones Pd-Au y

Pt-Cu, respectivamente, mientras que Komimaya *et al.* [95] encontraron alta actividad (> 80 % conversión) sobre aleaciones amorfas de Ni-Fe-Zr, aunque con una elevada selectividad a N₂O.

4. Zeolitas intercambiadas con metal

Burch y Scire [96] examinaron el comportamiento de algunas ZSM-5 intercambiadas con metal (Rh, Co, Cu, Pt) en la reducción de NO con H₂ y encontraron el siguiente comportamiento en la actividad: Pt>Rh>Co>Cu>H-ZSM-5. Este orden concuerda con el establecido previamente por Kobylinski y Taylor [93] y Taylor y Klimish [92] para metales nobles soportados. Muy recientemente Salama *et al.* [78] reportaron que la reducción de NO con H₂ tiene lugar a relativamente bajas temperaturas (100-400 °C) sobre zeolitas Au/Na-Y obtenidas por mezclado químico de AuCl₃ con Na-Y.

5. Perovskitas

Grange *et al.* [98] investigaron una serie de perovskitas de cobalto en la reducción de NO con H₂. Estos investigadores encontraron baja selectividad a N₂ a 350 °C y alta selectividad a N₂O. La conversión de NO fue total a temperaturas superiores a 550 °C.

Hay que señalar que, a pesar del considerable trabajo de investigación efectuado sobre diferentes sistemas catalíticos, la existencia de reacciones colaterales indeseables y la dificultad para lograr una estabilidad térmica de los catalizadores, hacen que únicamente pocos sistemas se puedan usar en la práctica.

En particular, la reacción de NO con H₂ se incluye en la categoría de reducción no selectiva ya que generalmente se forman compuestos indeseables de N₂O y NH₃ y esto es uno de los obstáculos a vencer para la aplicación práctica de los catalizadores para la eliminación de los gases de escape automotriz [45]. Se sugiere que un requisito importante para un buen catalizador automotriz es su capacidad para reducir selectivamente NO a N₂ sin la producción de NH₃ en la presencia de H₂ [45].

En la presente tesis doctoral se estudia el comportamiento de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ preparados por sol-gel y coprecipitación sobre la actividad y selectividad en la reducción de NO con H₂. El desarrollo de un catalizador de Pd promocionado con La₂O₃ que tenga alta selectividad a N₂ y mínima formación de N₂O y NH₃ representa una de las metas principales del presente proyecto de investigación.

Experimentación

3.1 Preparación de catalizadores

3.1.1 Método Sol – Gel

El método utilizado en la preparación de catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ se describe a continuación (Fig.3.1):

Los óxidos binarios Al₂O₃-xLa₂O₃ con diferente concentración de La₂O₃ ($x = 0, 2, 6, 15, 25, 50, 100$ % en peso) fueron preparados por el método sol-gel, de acuerdo al método propuesto por Masuda *et al.* [67], con algunas modificaciones en el procedimiento original. Se utilizaron secbutóxido de aluminio (Al(O-*Sec*-But.)₃) (Alfa Aesar) y acetilacetonato de lantano (La(acac)₃.xH₂O) (Alfa Aesar) como precursores de los óxidos.

Se disolvió el Al(O-*Sec*-But.)₃ en un matraz balón de tres bocas conteniendo hexilenglicol (2-metilpentano-2,4-diol) (JT Baker), a una relación molar de hexilenglicol/alcóxido = 0.86. Se adicionó a esta solución la cantidad requerida de La(acac)₃.xH₂O disuelto previamente en etanol. Se calentó la solución a 100 °C con agitación continua y se mantuvo a estas condiciones por 3 h. Se adicionó un volumen de agua a la solución con una relación molar de H₂O/alcóxido = 5.5 para efectuar la hidrólisis.

Los geles obtenidos fueron sometidos a un proceso de envejecimiento a una temperatura de 110 °C por 10 h. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un proceso de secado a 110 °C bajo presión reducida en un rota-evaporador. El tratamiento térmico de las muestras consistió de tres etapas: (i) flujo de nitrógeno a 250 °C por 4h, (ii) flujo de nitrógeno a 450 °C por 12 h, (iii) calcinación en mufla a 650 °C por 4h.

La muestra de Al₂O₃ se preparó por el mismo método de los óxidos binarios de Al₂O₃-La₂O₃, pero sin la adición del precursor de la lantana. El La₂O₃ se preparó por la disolución del La(acac)₃.xH₂O en 1-butanol, el gel obtenido fue sometido a un proceso de secado a 110 °C por 12 h y calcinación en mufla a 700 °C por 8 h.

Los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ fueron preparados por la impregnación de los óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃ con una solución de PdCl₂ a 40 °C por 40 min. Los soportes

impregnados se filtraron a presión reducida y después se secaron en flujo de nitrógeno en un horno tubular a 110 °C por 12 h. Finalmente, las muestras impregnadas fueron sometidas a un proceso de calcinación en mufla a 650 °C por 3h para obtener catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ con una concentración de 0.3 % en peso de Pd, la cual fue verificada por absorción atómica. Algunas muestras fueron sometidas a un segundo proceso de calcinación a 650°C por 3h, previo a su activación en hidrógeno.

3.1.2 Método de coprecipitación

El método de coprecipitación a partir de precursores orgánicos utilizado para la preparación de óxidos binarios Al₂O₃-xLa₂O₃ (x = 0, 2, 6, 15, 25 y 50 % en peso) fue reportado por Mizukami *et al.* [66] (Fig. 3.2), al que se le efectuaron algunas modificaciones. Cabe aclarar que, en un sentido estricto, el método de coprecipitación con precursores orgánicos es también una ruta de síntesis de mezclado químico, ya que también se basa en las reacciones de hidrólisis y condensación. En el presente trabajo respetamos la denominación original de su autor.

Se utilizaron secbutóxido de aluminio Al(O-*Sec*-But.)₃ (Alfa Aesar) y acetilacetonato de lantano (La(acac)₃·xH₂O) (Alfa Aesar) como precursores. Se disolvió el Al(O-*Sec*-But.)₃ en un vaso de precipitados conteniendo 1-butanol (Aldrich) como solvente, con una relación molar de solvente/alcóxido de 2.33. La solución fue calentada con agitación continua en un baño de glicerina a 90 °C por 1/2 h. Entonces, se adicionó la cantidad requerida del polvo de La(acac)₃·xH₂O a la solución y el calentamiento con agitación se mantuvo a la misma temperatura por 1h más para asegurar un mezclado homogéneo. La solución se enfrió a 75°C y se adicionó agua en una relación molar de agua/alcóxido de 5.5 para efectuar la hidrólisis. Los geles húmedos obtenidos fueron filtrados y lavados varias veces con agua desionizada y envejecidos por 24 h a temperatura ambiente. El tratamiento térmico fue el mismo que el utilizado para las muestras preparadas por sol-gel.

Método Sol - Gel

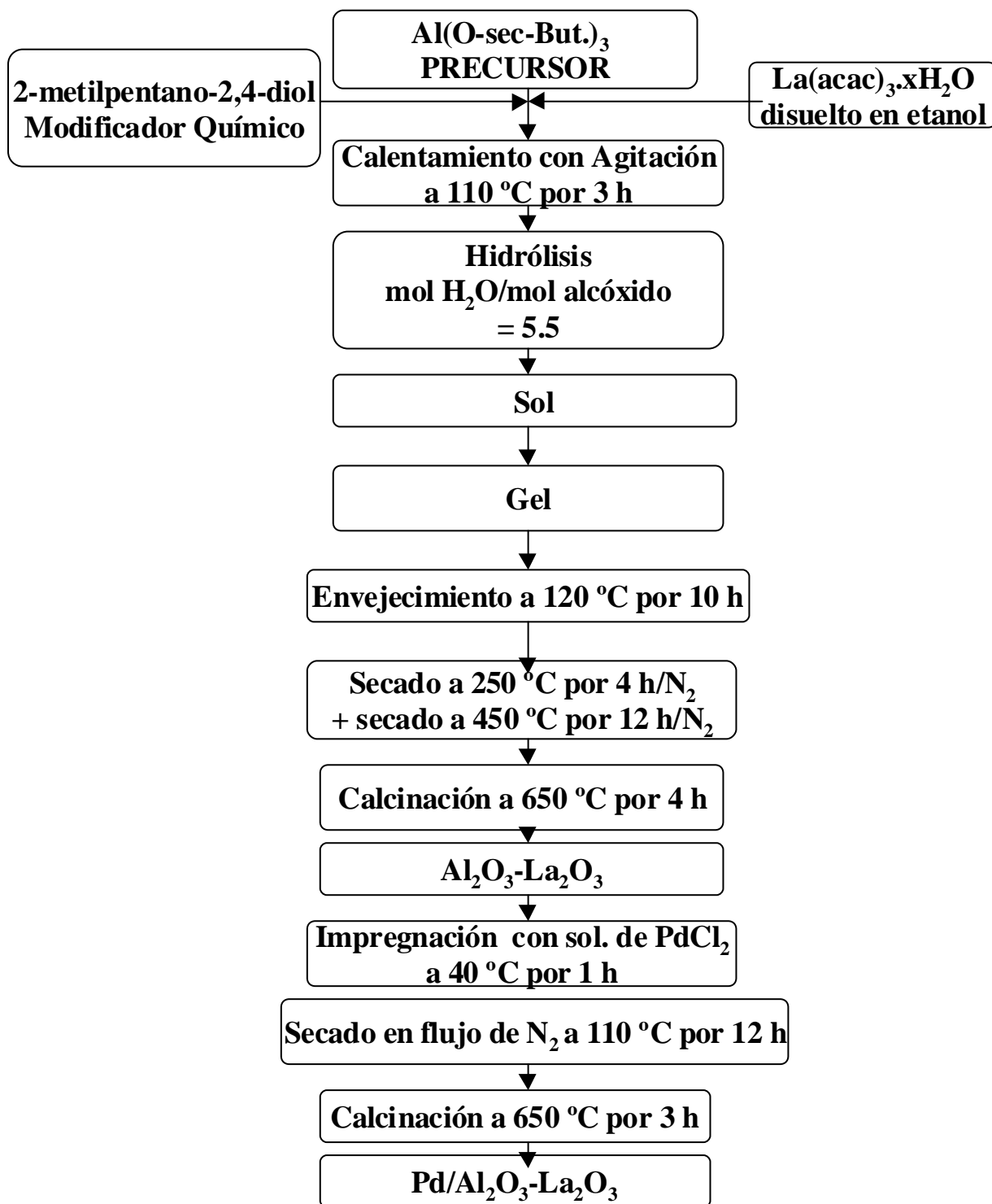


Fig. 3.1 Diagrama de bloques que ilustra el protocolo experimental del método sol-gel con base en el trabajo de Masuda *et al.* [67].

Método de Coprecipitación

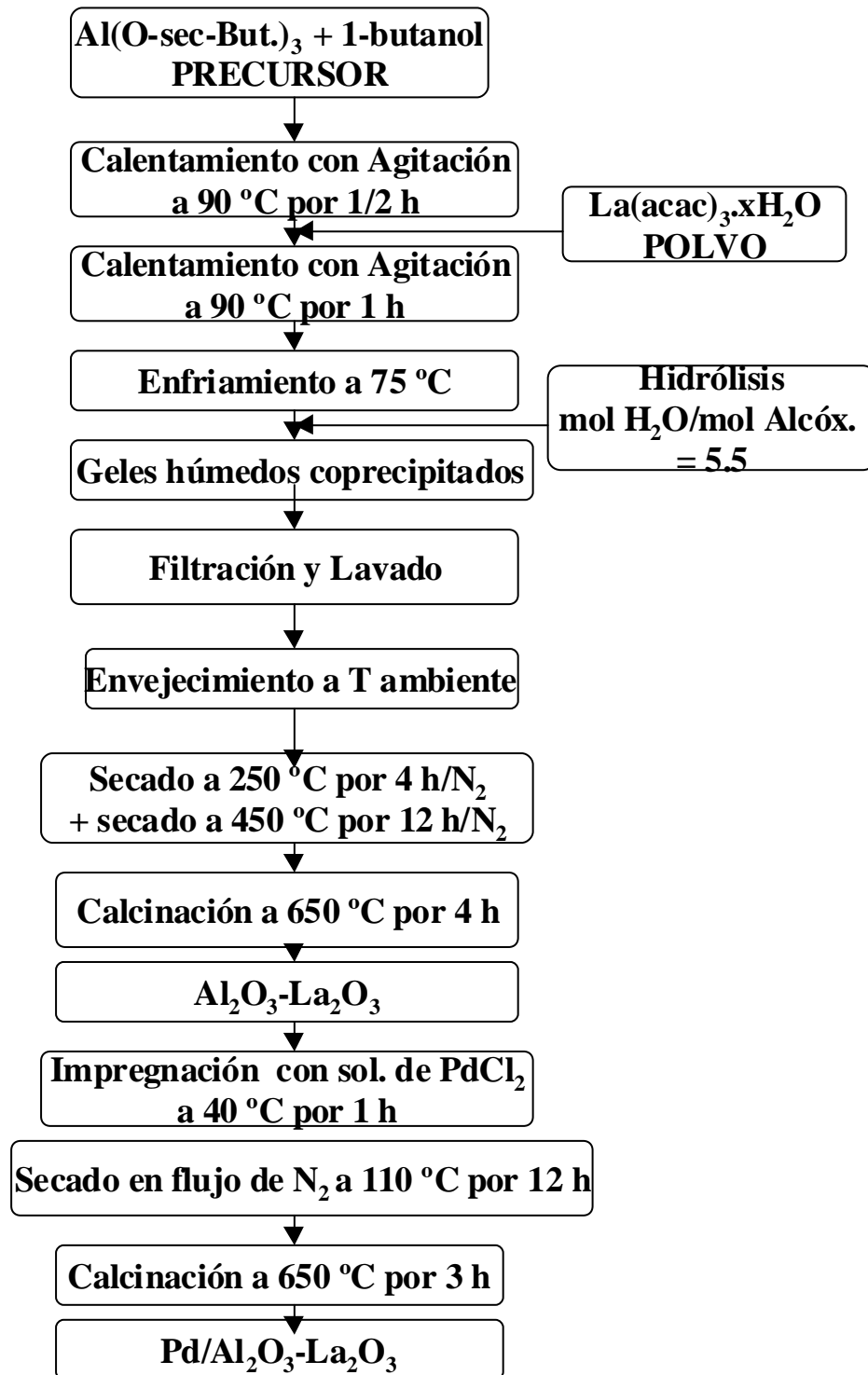


Fig. 3.2 Diagrama de bloques que ilustra el protocolo experimental del método de coprecipitación con base en el trabajo de Mizukami *et al.* [66].

3.2 Caracterización

3.2.1 Características texturales

Las características texturales de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ y de los catalizadores $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ fueron obtenidas por fisisorción de nitrógeno en un sistema de sorción de gases AUTOSORB (Quantachrome). Los cálculos del área superficial específica (S_{BET}) se efectuaron utilizando la ecuación BET a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno. Para los catalizadores de Pd, se obtuvieron los volúmenes de poro y distribuciones de tamaño de poro (PSD) a partir de las isothermas de adsorción de N_2 empleando el método propuesto por Barret, Joyner y Halenda (método BJH) [99]. Previo a las determinaciones, las muestras fueron pretratadas a $200\text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de argón por 2 h.

3.2.2 Características estructurales

3.2.2.1 Difracción de rayos-X (XRD)

Las características estructurales de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ y de catalizadores $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ se determinaron por XRD. Los patrones difracción se registraron en el intervalo 2θ de $10\text{-}80\text{ }^\circ$, en un difractómetro Siemens D500 con una radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54\text{ \AA}$) después de calcinación de las muestras a $650\text{ }^\circ\text{C}$ y en algunas ocasiones después de reducción en hidrógeno a 400 y $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. En el caso de los catalizadores reducidos, se analizó además el intervalo 2θ de $34\text{-}42^\circ$ a baja velocidad ($(1/2)^\circ\text{min}^{-1}$).

Las fases cristalinas se identificaron utilizando la base de datos JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) y la Ec. de Bragg [100,101]:

$$\lambda = 2d_{\text{hkl}}\text{sen}\theta \quad (3.1)$$

Donde: d_{hkl} es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda y θ (denominado ángulo de Bragg) es el ángulo entre el haz de rayos-X incidente y el plano cristalino reflejante.

3.2.2.2 Funciones de distribución radial

Puesto que los materiales preparados por sol-gel pueden ser amorfos o no cristalinos, su estructura se estudió también mediante mediciones de funciones de distribución radial (FDR) a partir de sus patrones de XRD. Con este método, se puede estimar la probabilidad de la distribución de átomos en la vecindad de cualquier átomo de referencia es decir, se pueden obtener detalles de las características estructurales en regiones de orden de corto alcance. La FDR se obtiene por análisis de Fourier de la curva experimental de dispersión de rayos-X y proporciona información sobre las distancias interatómicas más probables a primeros y segundos vecinos y en algunos casos a esferas de coordinación más altas [101-103].

Para esto, se obtuvieron primeramente los patrones de difracción de rayos-X en un difractor Siemens D500 acoplado a un tubo de rayos-X con ánodo de molibdeno para alcanzar valores altos de la variable angular "s" definida por [4,6,7]:

$$s = 4\pi\sin\theta/\lambda \quad (3.2)$$

Donde: 2θ es el ángulo de difracción, y $2\pi/\lambda$ es el vector de onda, siendo λ la longitud de onda de rayos-X del Mo.

El cálculo de las FDR (gráfica de $4\pi r^2\rho(r)$ vs. r , donde $\rho(r)$ es la concentración de átomos a una distancia r desde un átomo de referencia) depende del parámetro "s" y de los factores de dispersión de los átomos considerados. El parámetro "s" describe aquellos frentes de onda que son difractados por todos los átomos de la muestra en una dirección definida. Las intensidades y ángulos 2θ medidos en el intervalo 2-120° mediante pasos de barrido de 1/8° fueron los datos de entrada para el programa Radiale, el cual calcula las FDR hasta un radio de 10 Å [104]. La resolución fue ± 0.1 Å.

3.2.2.3 Microscopía electrónica de barrido

Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ utilizando un microscopio Carl Zeiss DSM 940 A, el cual está equipado con un detector de electrones Everhart-Thornley y WDXS (espectrómetro de dispersión de longitud de onda de rayos-X) para el análisis de composición de las muestras. Las imágenes de SEM se obtuvieron mediante la señal de electrones retrodispersos a fin de obtener contraste de imagen por composición química, mejor conocido como contraste por número atómico.

Para el análisis por WDXS, se obtuvieron pastillas de las muestras de soporte de aproximadamente 1 cm de diámetro. Para la obtención de las imágenes se utilizó un voltaje de aceleración del haz de 30 kV, y para el análisis de composición química un voltaje de aceleración de 15 kV.

3.2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión

Con el objeto de identificar la presencia de algunas fases de lantana en los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, se obtuvieron micrografías mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en un equipo JEOL 2010 (resolución punto a punto de aproximadamente 2 Å y un voltaje de aceleración de 200 kV). La preparación de las muestras consistió primeramente en la trituration de los óxidos en un mortero de ágata, seguido por la dispersión ultrasónica de los polvos en etanol. Una gota de la suspensión fue colocada en una rejilla revestida con una película de carbón para eliminar efectos de cargamiento eléctrico de las muestras.

3.2.2.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS)

Se efectuaron experimentos de XPS para estudiar el estado de oxidación de las especies presentes en los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. El equipo de XPS consiste de una cámara de UHV (ultra-alto-vacío) para el análisis de las muestras, una fuente de rayos-X Riber-CAMECA Mac-3 y un cañón de iones modelo ACI. Se utilizó una radiación de $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu = 1486 \text{ eV}$) para los experimentos de XPS, con una resolución de baja energía para la obtención de los espectros generales y ventanas de 20 eV para la obtención de los espectros de alta resolución. La resolución del analizador utilizado para la obtención de los espectros generales y de alta resolución fue de 3 y 1 eV respectivamente. Las muestras en polvo se montaron sobre una malla de acero inoxidable y se fijaron con una cinta adhesiva de

aluminio de doble cara en el portamuestras. Como estándar interno para la calibración se utilizó la energía de amarre del pico 1s del carbón ($E_b = 284.8$ eV).

3.2.2.6 Espectroscopía UV-Visible

La espectroscopía UV-Vis fue utilizada a fin de estudiar el ambiente estructural de los óxidos binarios $Al_2O_3-La_2O_3$ y la interacción entre las fases de lantana y la alúmina en el material. Esta técnica puede revelar la influencia del campo cristalino sobre las transiciones electrónicas en los orbitales "f" de los elementos de tierras raras [105]. Los espectros fueron obtenidos en un espectrofotómetro Cary-300 a una velocidad de barrido de 600 nm/min con intervalos de colección de datos de 1 nm y un cambio de la fuente del haz en 350 nm.

3.2.2.7 Distribuciones de tamaño de cristalito

La distribución de tamaño de cristalito del Pd, para algunas muestras de catalizadores Pd/ $Al_2O_3-La_2O_3$ reducidas en H_2 a 400 y 800 °C por 1 h, se obtuvieron mediante el análisis del perfil del pico de difracción de los patrones difracción de rayos-X medidos por pasos de barrido de $\Delta 2\theta = (1/8)^\circ$. Los datos de intensidad y ángulos 2θ tomados en el análisis del perfil fueron los datos de entrada al programa XTL SIZE [106] para la obtención de las distribuciones de tamaño de cristalito. El cálculo de la distribución de tamaño de cristalito por el análisis del perfil del pico de difracción se basa en una aproximación de la teoría de la información e inferencia estadística a los datos de intensidad $I(\psi)$ medidos y que corresponden a un ángulo de incidencia θ dado, donde ψ es definido por [106,107]:

$$\psi = \lambda^{-1} 2\pi d \sin\theta \quad (3.3)$$

Donde: d es la distancia interplanar y λ es la longitud de onda.

3.2.2.8 Distribuciones de tamaño de partícula

Como las partículas de Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, Pd, Pd- La_2O_3 o Pd-LaOx de los catalizadores pueden ser ya sea policristalinas o amorfas, las distribuciones del tamaño de partícula de algunas muestras fueron calculadas mediante dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) por el uso de una cámara Kratky acoplada a un tubo de ánodo de cobre y un contador de posición lineal. El tratamiento de datos se hizo con el programa ITP92 [108].

Puesto que las curvas de SAXS proporcionan información sobre dimensiones físicas promedio de regiones con densidades electrónicas uniformes, la distribución del tamaño de partícula obtenida se debe tanto al metal, como al soporte y su porosidad. Por lo tanto, la distribución del tamaño de partícula del soporte fue sustraída matemáticamente desde la distribución del tamaño de partícula de la muestra de catalizador a fin de obtener la distribución del tamaño de partícula del metal, de acuerdo al método propuesto por Glatter [108].

3.2.3 Características de reducibilidad

3.2.3.1 Reducción a temperatura programada

Las características de reducibilidad de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ y de catalizadores Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ se estudiaron mediante reducción a temperatura programada (TPR) en un aparato de termodesorción, modelo RIG Multipulse (ISRI), equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Los experimentos de TPR de los catalizadores se llevaron a cabo tanto en muestras calcinadas a 650 °C por 3h, como en muestras sometidas a una segunda calcinación a 650 °C por 3h (recalcinación). Las mediciones de TPR se llevaron a cabo en un flujo de H_2 (5% H_2/Ar) de $12 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y 200 mg de muestra. Los perfiles de TPR se registraron en el intervalo de 25-900 °C a $6 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$. La cantidad de H_2

consumido se obtuvo por integración de los picos de reducción respectivos en los perfiles de TPR con el procedimiento estándar incluido en la paquetería de la unidad RIG Multipulse. El consumo de H₂ se calculó por medio de la calibración de la señal de TPR por la inyección de pulsos con el mismo flujo usado para los experimentos de TPR.

3.2.4 Análisis cualitativo y cuantitativo

El análisis químico cualitativo y cuantitativo de los óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃ se determinó por la técnica WDXS en el microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss DSM 940 A. El método se basa en la aplicación de estándares y el programa ZAF (Z= número atómico, A = absorción, F = fluorescencia) para el análisis de concentración. El análisis cualitativo de algunas muestras fue determinado también por fluorescencia de rayos-X, mientras que la determinación cuantitativa del Pd en los catalizadores fue efectuada por espectrofotometría de absorción atómica en un aparato Varian spectra 220.

3.2.5 Análisis térmico diferencial de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃

Se efectuaron experimentos de análisis térmico diferencial (DTA) de algunos catalizadores de Pd/Al₂O₃-La₂O₃ a fin de estudiar las transiciones de fase del PdO bajo calentamiento, mediante la simulación de un segundo y tercer proceso de calcinación de las muestras. Estos experimentos se realizaron en un equipo NETZSCH EP modelo STA 409 a una rapidez de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹ en el intervalo de temperaturas 28-1000 °C.

3.2.6 Características de oxidación

3.2.6.1 Oxidación a temperatura programada

Se efectuaron experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO de O₂) de algunos catalizadores de Pd/Al₂O₃-La₂O₃ a fin de estudiar el esparcimiento o redispersión del paladio por calentamiento en condiciones de flujo de oxígeno. Los experimentos de TPO se llevaron a cabo en la unidad Multipulse RIG. Las condiciones experimentales

fueron: un flujo de 5% O₂/Ar (20 cm³ min⁻¹) y una velocidad de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹ en el intervalo de 30-700 °C. Se efectuaron también experimentos de TPO de O₂ de los catalizadores de Pd, después de la reducción a temperatura programada en H₂ y enfriamiento hasta temperatura ambiente en flujo de argón. Para estos experimentos se utilizó un flujo de 5% de O₂/Ar (30 cm³min⁻¹) y una velocidad de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹ en el intervalo 30-800°C. El consumo de O₂ desde los perfiles de TPO se obtuvo por integración de los picos de oxidación. El consumo de O₂ se calculó de acuerdo a la calibración de la señal de TPO mediante la inyección de pulsos con el mismo flujo usado en los experimentos de TPO.

3.2.7 Características de desorción de NO

3.2.7.1 Desorción a temperatura programada

Las características de desorción de los catalizadores de Pd/Al₂O₃-La₂O₃ se estudiaron mediante experimentos de desorción a temperatura programada de óxido nítrico (NO-TPD) en el aparato de termodesorción, modelo RIG Multipulse equipado con TCD. El pretratamiento de las muestras consistió en reducción del catalizador en flujo de H₂ (60 cm³min⁻¹) a 400 °C por 1h seguido por enfriamiento en He hasta 50 °C. La adsorción se llevó a cabo a 50 °C con un flujo de óxido nítrico (5%NO/He) de 30 cm³min⁻¹ durante 30 min. Entonces, el catalizador se lavó con un flujo de He (30 cm³min⁻¹) por 15 min para eliminar las moléculas de NO fisisorbidas. Los perfiles de TPD se llevaron a cabo bajo un flujo de He (20 cm³min⁻¹) por calentamiento de las muestras desde 50 hasta 700 °C a una rapidez de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹.

3.3 Actividad Catalítica

La actividad catalítica en la reducción de NO por H₂ de los óxidos binarios de Al₂O₃-La₂O₃ y catalizadores de Pd/Al₂O₃-La₂O₃ se estudió en el intervalo de 100-700 °C en un sistema de reacción a la presión atmosférica In Situ Research Instrument (ISRI), equipado con un micro-reactor de flujo continuo y un cromatógrafo de gases acoplado al sistema (Fig.

3.3). El cromatógrafo está equipado con una columna CROMOSORB 103 y un detector de conductividad térmica (TCD) para el análisis de NO, N₂, N₂O y NH₃. En los experimentos se utilizó un peso de muestra de 100 mg. La actividad se midió tanto en muestras calcinadas como en muestras sometidas a un segundo proceso de calcinación. El tratamiento de las muestras previo a la medición de actividad consistió en reducción en flujo de H₂ (60 cm³ min⁻¹) a 400 °C por 1h. Algunas muestras fueron pretratadas a alta temperatura (800 °C x 1h) a fin de estudiar el efecto de la temperatura de pretratamiento del catalizador sobre la actividad y selectividad.

La actividad catalítica se estudió para dos relaciones molares de NO/H₂: 0.5 y 1. La composición de la mezcla de gases a la entrada del reactor fue 1.6 vol.% NO/3.2 vol.% H₂ (NO/H₂ = 0.5), o 1.6 vol.% NO/1.6 vol.% H₂ (NO/H₂ =1) y He como balance, con una velocidad de flujo total de la mezcla de gases de 120 cm³ min⁻¹ a temperatura ambiente y presión atmosférica (GHSV = 58,000 - 72,000 h⁻¹). La temperatura de reacción se mantuvo constante por 20 min previo a la colección de datos de actividad a cada temperatura. Los resultados de selectividad se calcularon de acuerdo a las ecuaciones reportadas por Mergler y Nieuwenhuys [89] para la reducción de NO con H₂ sobre catalizadores de metales nobles en sistemas de reactor de flujo continuo a la presión atmosférica (ver Apéndice A).

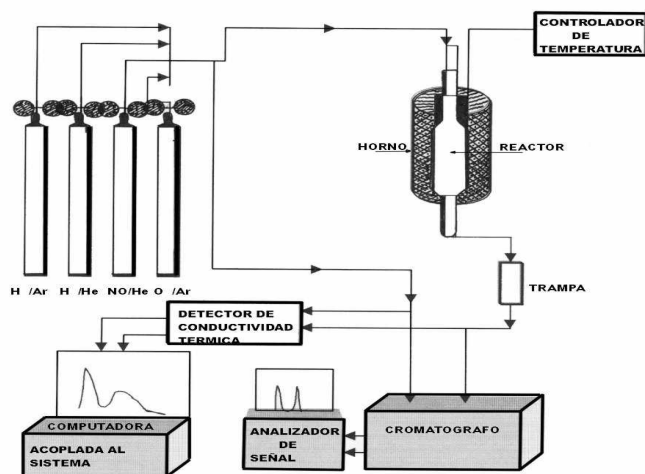


Fig. 3.3 Sistema de reacción de flujo continuo In Situ Research Instrument (ISRI).

Resultados Experimentales y Discusión

Óxidos Binarios Al₂O₃-La₂O₃ y Catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ preparados por Sol-Gel

4.1 Características de Texturales

4.1.1 El área superficial específica BET

La figura 4.1 muestra el área superficial específica BET (S_{BET}) de los óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃ y de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ preparados por sol-gel como función de la concentración de La₂O₃ (lantana).

Las gráficas son curvas de tipo volcán, con un máximo en el 15 % en peso de La₂O₃ para los óxidos binarios (415 m²g⁻¹ y 284 m²g⁻¹ después de secado a 450 por 12h, seguido por calcinación a 650 °C por 4h respectivamente). Para concentraciones de La₂O₃ mayores al 25 % en peso, hay una caída en el área superficial específica debido a una mayor contribución de S_{BET} de La₂O₃ (18 m²g⁻¹ del óxido calcinado a 700 °C por 8h).

El mismo comportamiento se observa en los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ calcinados a 650 °C por 3 h, después de los tratamientos térmicos de secado y calcinación de los óxidos binarios. El máximo en S_{BET} se encuentra también en el 15 % en peso de La₂O₃ (259 m²g⁻¹).

El incremento en S_{BET} de los óxidos binarios a bajas concentraciones de lantana con respecto al área superficial de la alúmina, sugiere que la lantana actúa como un promotor textural de la alúmina hasta una concentración del 15 % en peso del primero. Esto puede deberse a que, a estas concentraciones, el lantano se encuentra altamente disperso ya sea como especies de La³⁺ en la estructura de γ -Al₂O₃ o en la forma de pequeñas partículas de La₂O₃ en el bulto de la alúmina. La concentración del 15 % en peso de La₂O₃ para la obtención del valor máximo de S_{BET} está en desacuerdo con los resultados reportados por Subramanian *et al.* [65], quienes sugirieron que el 8 % en peso de La₂O₃ podría ser la carga de lantana óptima a fin de obtener la máxima área superficial específica en los sistemas La₂O₃/ γ -Al₂O₃. La diferencia con nuestros resultados puede deberse a que el método sol-gel

es efectivo para preparar óxidos multicomponentes homogéneos con enlaces característicos de los óxidos mixtos Al-O-La.

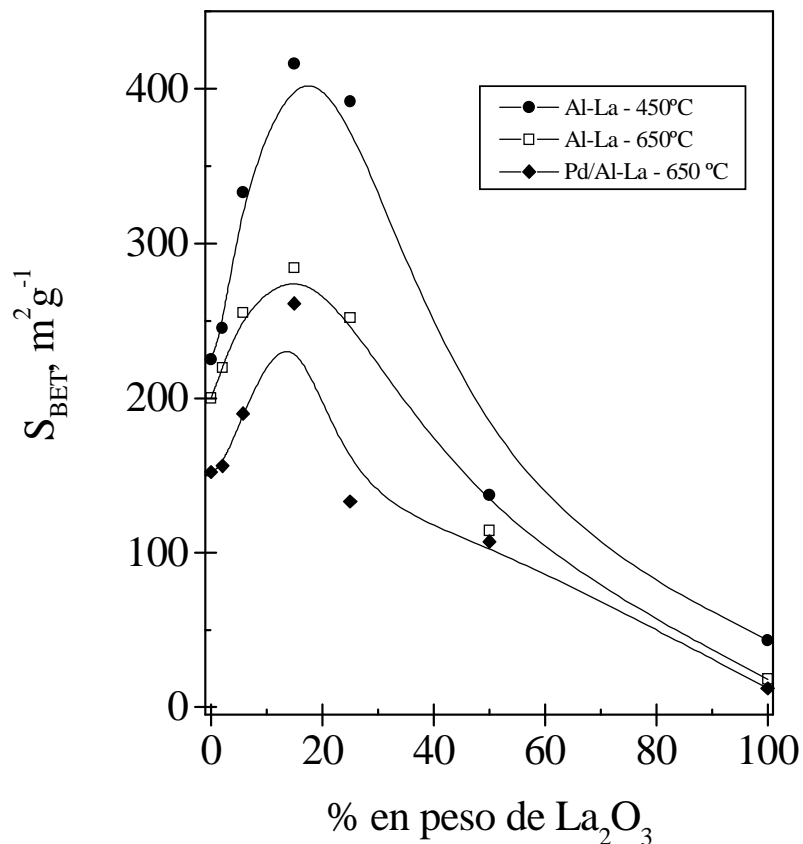


Fig. 4.1 Área superficial específica BET de los óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃ y de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃.

4.1.2 El volumen total de poro

El volumen total de poro de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃, calculado a partir de las isothermas de adsorción para poros con diámetros menores que los correspondientes a la presión relativa $P/P_0 = 0.99$ se muestra en la figura 4.2.

El volumen total de poro aumenta a baja concentración de La₂O₃ con el máximo en 15% en peso (0.59 cm³g⁻¹). Este resultado confirma el aumento en la porosidad o espacios

vacíos interaglomerados, lo cual se correlaciona con el incremento en el área superficial específica BET para estas concentraciones de La_2O_3 (Fig. 4.1).

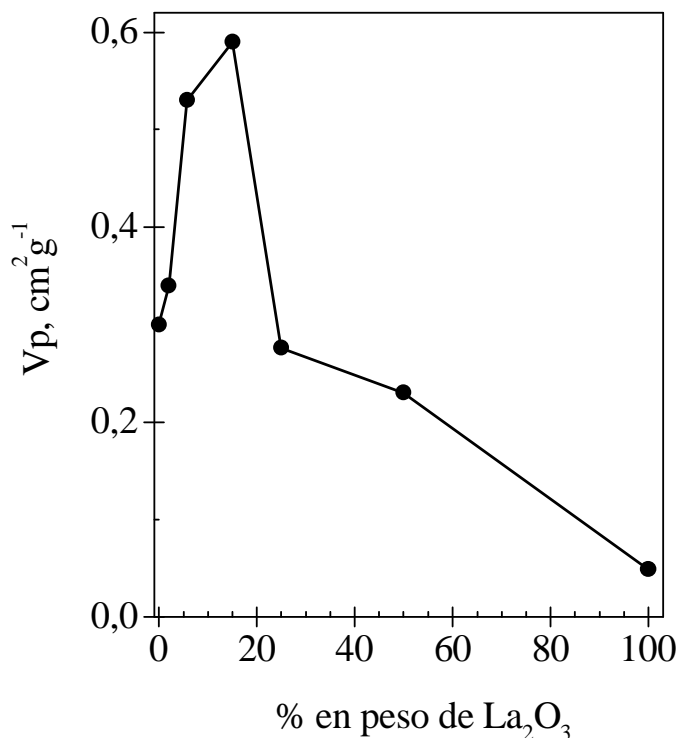


Fig. 4.2 Volumen total de poro de los catalizadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, después de calcinación a 650°C por 3 h..

4.1.3 Isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno de los catalizadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados por sol-gel se muestran en la Fig. 4.3. Las isotermas de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Pd/Al) y de los catalizadores modificados con 6, 15, 25 y 50 % en peso de La_2O_3 ($\text{Pd}/\text{Al-La-6}$, $\text{Pd}/\text{Al-La-15}$, $\text{Pd}/\text{Al-La-25}$ y $\text{Pd}/\text{Al-La-50}$, respectivamente) son del tipo IV con un ciclo de histéresis H1 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [109].

Este tipo de isotermas es característico de sólidos mesoporosos y la forma del ciclo de histéresis indica que los sólidos consisten de partículas atravesadas por canales cilíndricos o de partículas formadas por agregados de partículas esferoidales [110]. La

forma plana de las isothermas de los catalizadores de Pd modificados con lantana a presiones relativas más altas de 0.8 es característica de cavidades esféricas con constricciones o poros en forma de cuello de botella [110]. Puesto que La_2O_3 es un sólido no poroso, la isoterma del catalizador de Pd/ La_2O_3 (Pd/La) no presenta un ciclo de histéresis.

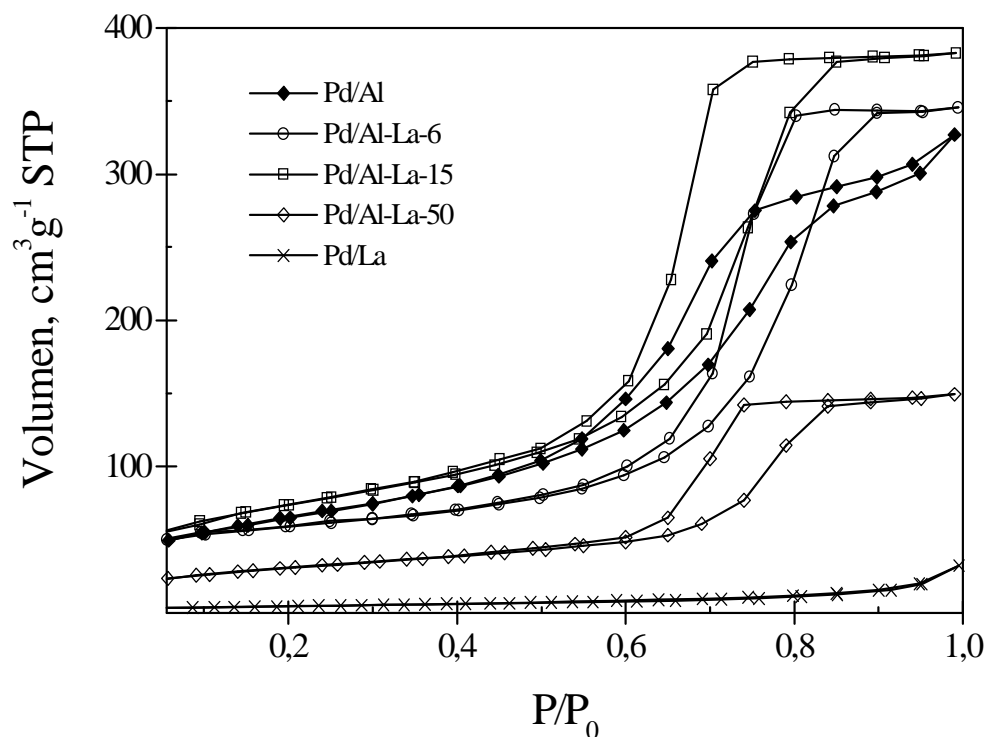


Fig. 4.3 Isothermas de adsorción de nitrógeno de los catalizadores Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 después de calcinación a 650 °C por 3 h.

4.1.4 Distribución de tamaño de poro

La distribución de tamaño de poro (DTP) en los catalizadores de Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 para varias concentraciones de lantana se presenta en la Fig. 4.4.

Con excepción del catalizador Pd/Al-La-6, cuya DTP tiene un diámetro de poro más probable de aproximadamente 80 Å, y del catalizador Pd/La en el que su DTP no se observa debido a su escasa porosidad, todos los catalizadores tienen una DTP con un diámetro de

poro característico de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (diámetro de mesoporo más probable de $\sim 66 \text{ \AA}$ de acuerdo a la máxima de pico)*.

Por otra parte, las distribuciones de tamaño de poro en los catalizadores Pd/Al-La-15 y Pd/Al-La-25 son más estrechas indicando la presencia de mesoporos de tamaño uniforme, mientras que la distribución de tamaño de poro en el catalizador de Pd/Al-La-6 cubre un intervalo de tamaño de poro mucho más amplio indicando la presencia de mesoporos de diferente tamaño.

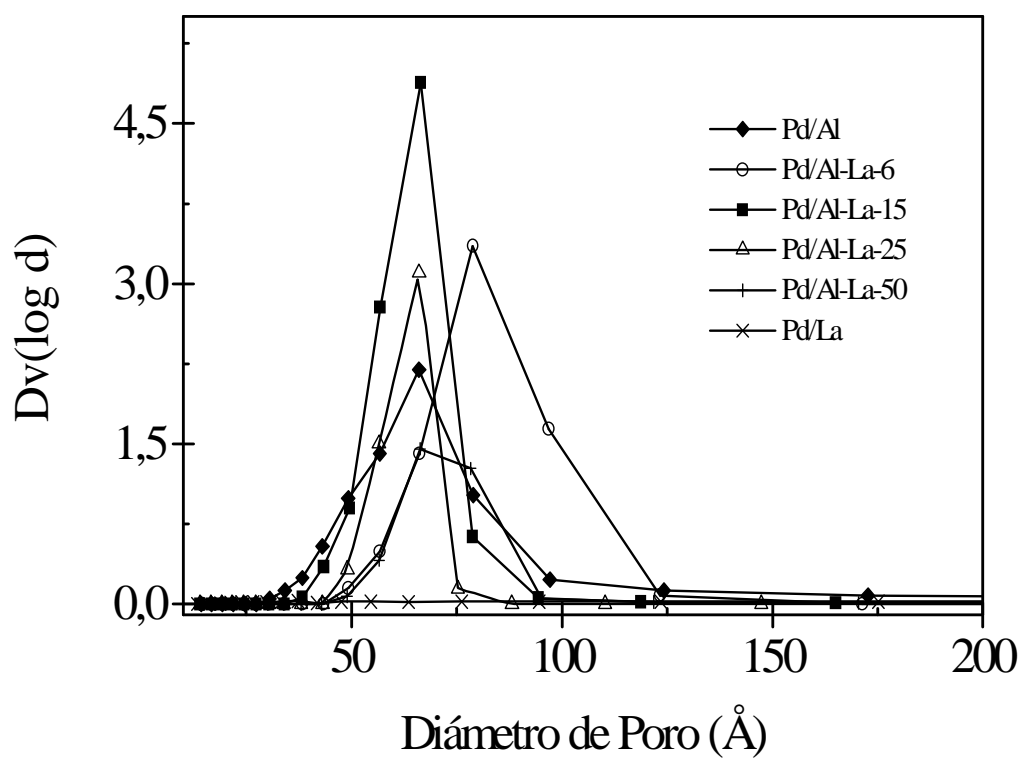


Fig. 4.4 Distribución de tamaño de poro en los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ calcinados a 650 °C por 3 h.

*Nota: De acuerdo a la clasificación de la IUPAC [109], mesoporos son aquellos con un tamaño de poro entre 20 y 500 Å en diámetro.

El diámetro promedio de poro (DPP) calculado como $4V_{\text{PT}}/S_{\text{BET}}$ (donde: V_{PT} es el volumen total de poro (Fig. 4.2) y S_{BET} es el área superficial específica (Fig. 4.1)) se muestra en la Fig. 4.5. Con excepción del catalizador Pd/Al-La-6 que tiene un valor de DPP de 112 Å, los catalizadores tienen un DPP de aproximadamente 80-90 Å. Los DPP calculados mediante este procedimiento tienen un valor más grande que los diámetros de poro más probables obtenidos a partir de las máximas de pico de las distribuciones.

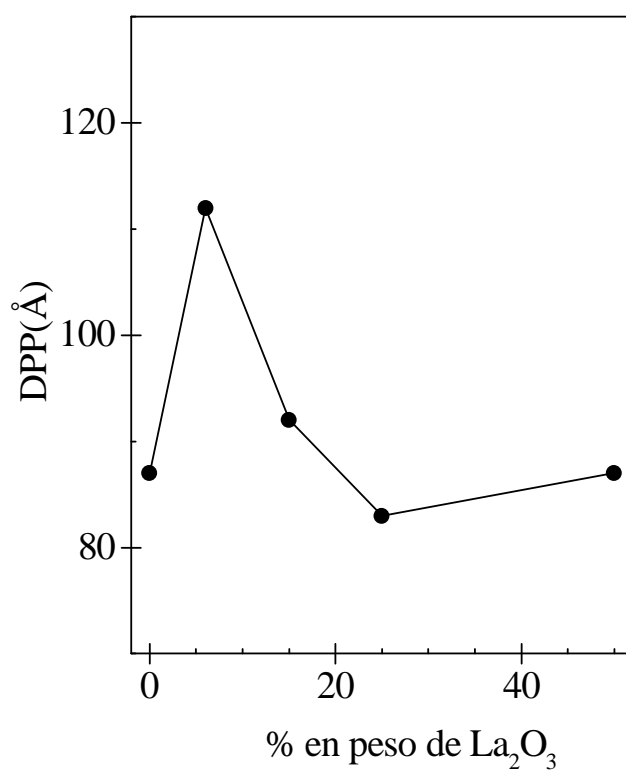


Fig. 4.5 Diámetro promedio de poro en los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃, calculado como $4V_{\text{PT}}/S_{\text{BET}}$ donde V_{PT} es el volumen total de poro.

4.2 Características estructurales

4.2.1 Cristalinidad

4.2.1.1 Al_2O_3

La Fig. 4.6 muestra el patrón de difracción de rayos-X del xerogel de Al_2O_3 (alúmina), después de secado a 120 °C. La identificación de los picos de difracción utilizando la base de datos JCPDS indica la presencia de boehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (carta 21-1307).

Este resultado esta en buen acuerdo con Maeda *et al.* [111] quienes identificaron como boehmita a los geles de alúmina preparados a partir de alcóxidos de aluminio, después de secado a 150 °C.

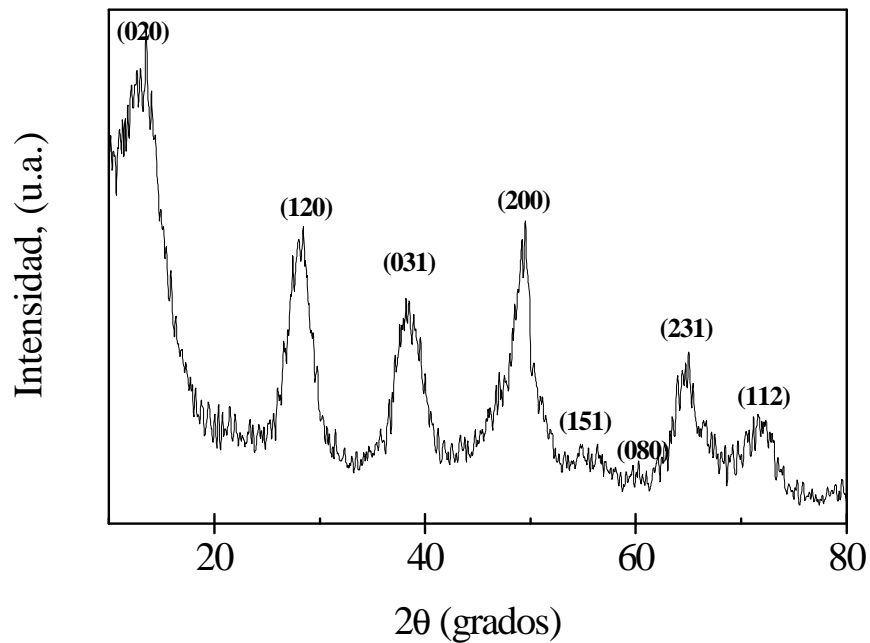


Fig. 4.6 Patrón de difracción de rayos-X del xerogel de alúmina, después de secado a 120 °C por 12 h.

Por otra parte, la figura 4.7 muestra el patrón de difracción de rayos-X del xerogel de alúmina dopado con 6 % en peso de acetilacetonato de lantano, después de secado a 120 °C por 12 h. Similarmente al gel de alúmina pura, la identificación del patrón de difracción es consistente con la presencia de la fase boehmita.

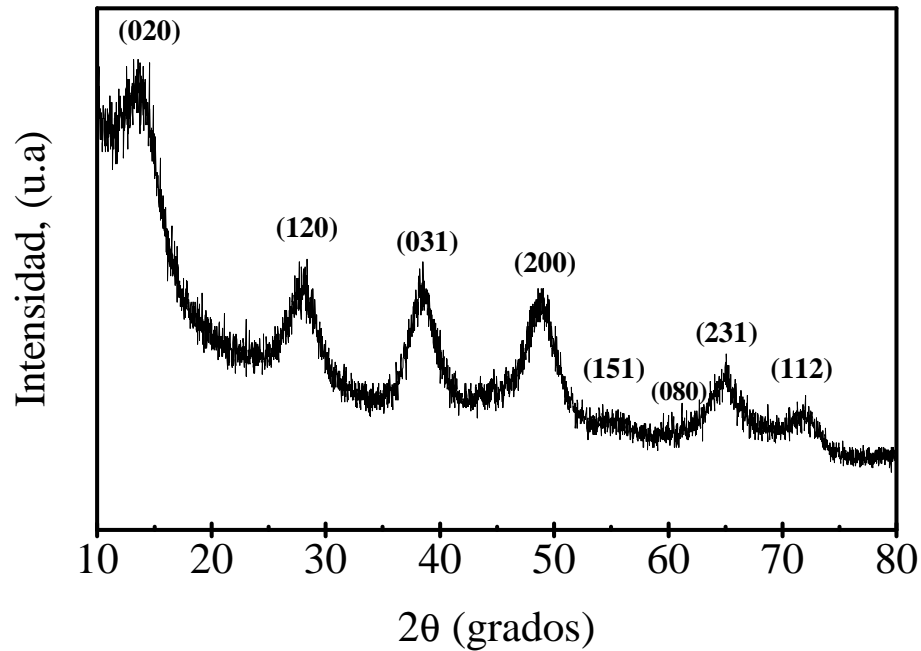


Fig. 4.7 Patrón de difracción de rayos-X del xerogel de alúmina dopado con 6 % en peso de acetilacetonato de lantano, después de secado a 120 °C por 12 h.

La figura 4.8 muestra el patrón de difracción de rayos-X de la alúmina después del tratamiento de secado, seguido por calcinación a 650 °C por 4h. La identificación del difractograma es consistente con la presencia de la fase γ -Al₂O₃ de acuerdo a la carta JCPDS 10-425.

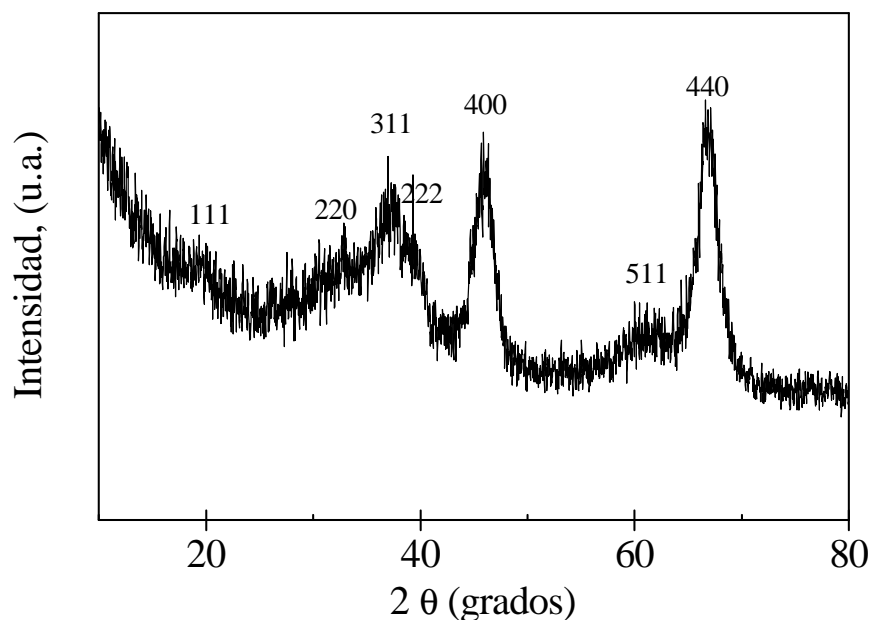


Fig. 4.8 Patrón de difracción de rayos-X de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, después secado y calcinación a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h.

4.2.1.2 La_2O_3

La Fig. 4.9 muestra el patrón de difracción de rayos-X de La_2O_3 (lantana) preparado a partir de acetilacetonato de lantano, después de calcinación a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h.

Los picos de difracción son bien definidos, lo cual es característico de los materiales con alta cristalinidad en los que existe un arreglo ordenado de los átomos. La identificación del patrón de difracción indica que la estructura de este compuesto corresponde a un sistema cristalino hexagonal (cartas JCPDS: 40-1281, 5-0602).

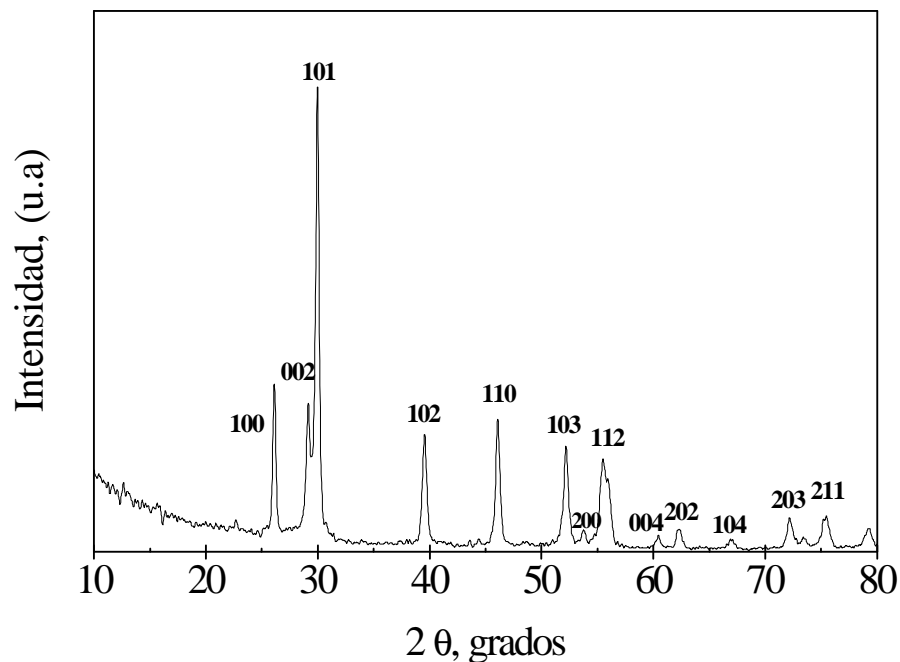


Fig. 4.9 Patrón de difracción de rayos-X de La_2O_3 , después de calcinación a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h.

4.2.1.3 Óxidos binarios Al_2O_3 - La_2O_3

La Fig. 4.10 muestra los patrones de difracción de rayos-X de los óxidos binarios Al_2O_3 - La_2O_3 (Al-La-x , donde $x = 6, 15, 25, 50\%$ en peso de La_2O_3). Los patrones presentan reflexiones características de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para concentraciones menores al 15% en peso de La_2O_3 . Para concentraciones $\geq 15\%$ en peso, hay una disminución en la intensidad de los picos de difracción de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cuando la concentración de La_2O_3 es 25% y 50% en peso, los patrones de difracción son casi planos, siendo muy similares a los correspondientes a los materiales con una estructura amorfa, en los cuales no existe una periodicidad en la red cristalina a largo alcance. Por lo tanto, el 15% en peso de La_2O_3 podría ser la concentración crítica para el cambio en la estructura de los óxidos binarios Al_2O_3 - La_2O_3 . A baja concentración de lantana ($\leq 15\%$ en peso de La_2O_3), en donde hay -

predominio de las características estructurales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el lantano se encuentra altamente disperso ya sea como especies La^{3+} en la estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ formando enlaces de óxidos mixtos Al-O-La, o como pequeñas partículas de La_2O_3 localizadas en el bulto de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, las cuales no son vistas por difracción de rayos-X. A altas concentraciones de lantana ($> 15\%$ en peso), no se observan claramente las reflexiones correspondientes a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ni aquellas de La_2O_3 y sus patrones de difracción corresponden a una estructura amorfa. La baja cristalinidad de los óxidos binarios a estas concentraciones de lantana sugiere que todos los componentes en el material se encuentran homogéneamente mezclados, por lo que es difícil especificar cuales de ellos se agregan y cristalizan. Sin embargo la aparición de una banda alrededor de 30° sugiere que, a estos ángulos, hay una contribución de las reflexiones correspondientes a la estructura cristalina de La_2O_3 . Esto se corrobora en el patrón de difracción de rayos-X de La_2O_3 (Fig. 4.9), en donde alrededor de $2\theta = 30^\circ$ se observa el pico de difracción más intenso (101).

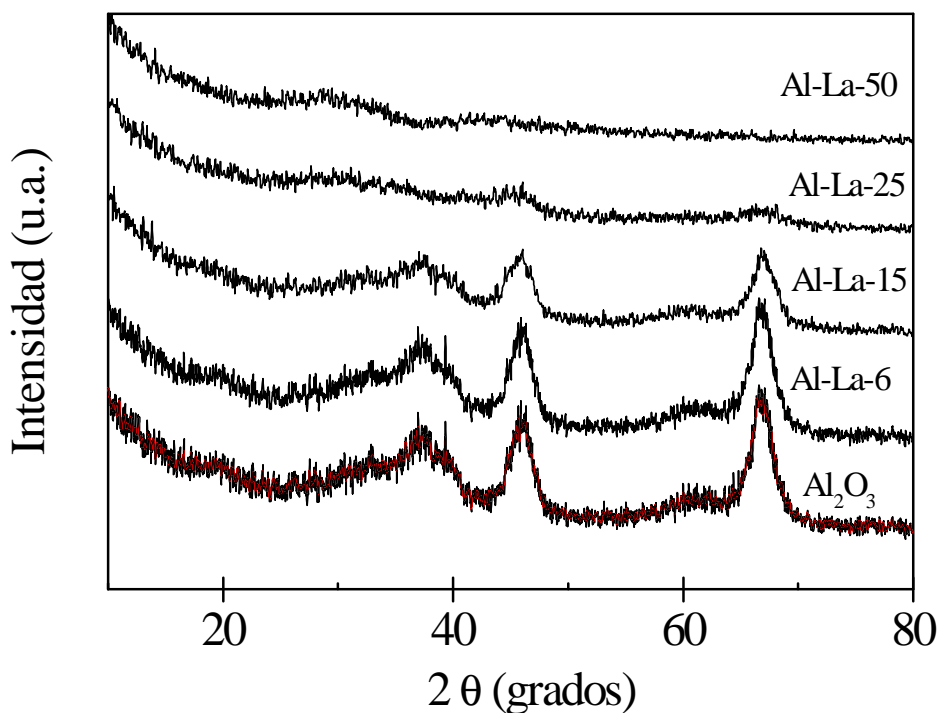


Fig. 4.10 Patrones de difracción de rayos-X de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, después de secado y calcinación a 650°C por 4h

Por otra parte, la calcinación del óxido binario con 50 % en peso de La_2O_3 a diferentes temperaturas se muestra en la Fig. 4.11. La calcinación a 800 °C indica que hay un aumento en la intensidad de la banda alrededor de $2\theta = 30^\circ$. Sin embargo, cuando la muestra se calcina a 1000 °C, hay una transición de fase del material en estado amorfo al estado cristalino. La identificación de la fase cristalina presente en el material indica que corresponde al aluminato de lantano LaAlO_3 (carta 31-22 JCPDS).

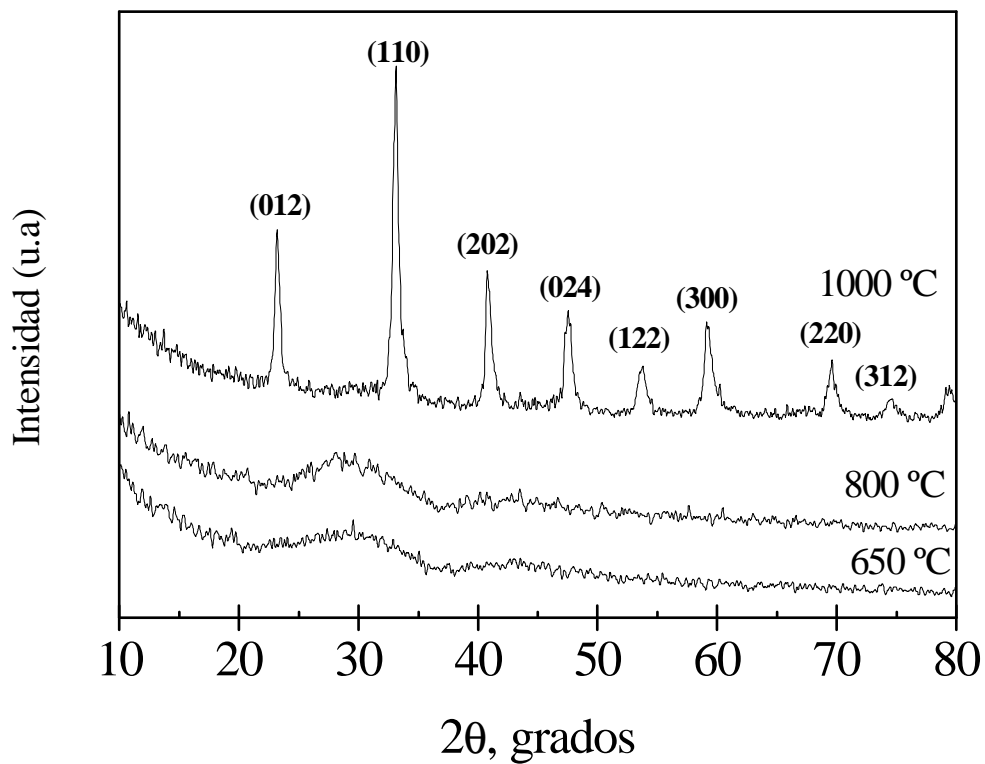


Fig. 4.11 Patrones de difracción de rayos-X del óxido binario Al-La-50, calcinado a diferentes temperaturas.

4.2.4 Funciones de distribución radial (RDF)

Como los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ sintetizados se caracterizan por una estructura amorfa, ellos no poseen un orden a largo alcance. Sin embargo, en estos materiales hay un cierto tipo de orden local a corto alcance debido a la presencia de áreas pequeñas con espaciamentos de red, las cuales corresponden a unidades estructurales de estados cristalinos en la vecindad inmediata de cualquier átomo.

Un camino para estudiar la estructura de los materiales amorfos es la determinación de sus funciones de distribución radial (RDF). Con este método se puede determinar el ambiente en las esferas de coordinación y las distancias interatómicas más probables.

4.2.4.1 Óxidos simples $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y La_2O_3

La figura 4.12 compara las funciones de distribución radial de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y La_2O_3 después de calcinación a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h y 700°C por 8h, respectivamente, y en la tabla 1 se resumen las posiciones de los picos en las curvas de RDF. En la primera esfera de coordinación la curva de RDF de la alúmina presenta un pico intenso a un radio de 1.9 \AA , mientras que aquella de La_2O_3 presenta un hombro a un radio de 2.45 \AA .

El pico a $r = 1.9\text{ \AA}$ en la curva de RDF de la alúmina corresponde a la longitud de enlace Al-O de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, de acuerdo al cálculo de radios iónicos. Este resultado concuerda con los cálculos de distribución radial llevados a cabo por Léonard *et al.* [112], quienes reportaron la longitud de enlace promedio Al-O en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el intervalo $1.82\text{-}1.88\text{ \AA}$. El hombro a $r = 2.45\text{ \AA}$ en la curva de RDF del La_2O_3 es asignado a la longitud de enlace La-O

A segundos vecinos la curva de RDF de Al_2O_3 presenta un pico a un radio de 3.14 \AA , el cual es asignado a la presencia de distancias de enlace O-Al-O de acuerdo al cálculo de radios iónicos. La curva de RDF de La_2O_3 presenta un pico a $r = 2.9\text{ \AA}$, el cual es atribuido a distancias de enlace de ambos La-O y O-O con base en la estructura hexagonal para La_2O_3 .

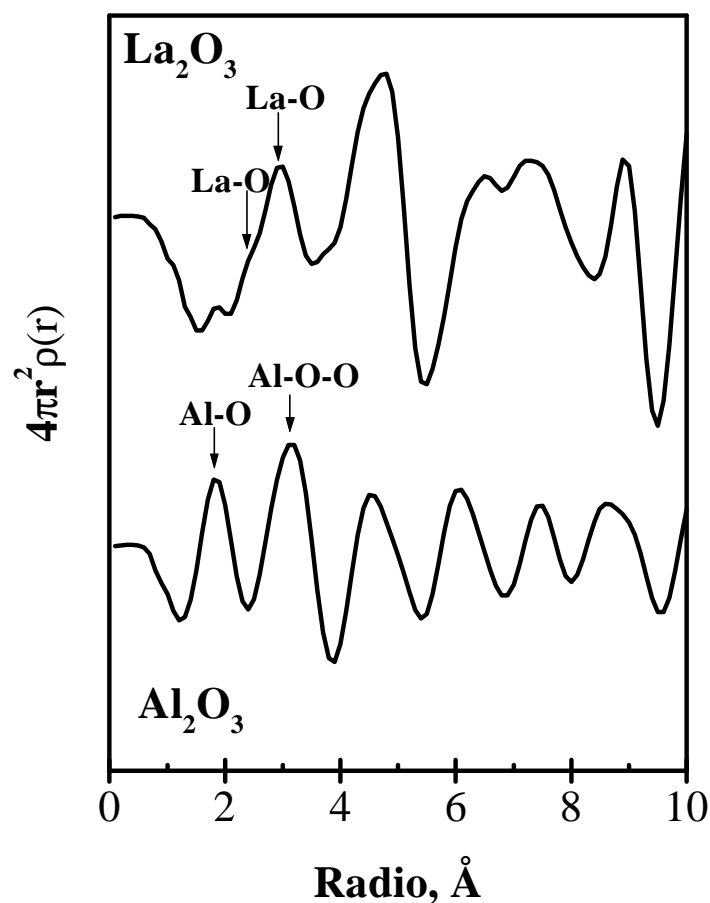


Fig. 4.12 Funciones de distribución radial de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y La_2O_3 calcinados a 650 °C por 4h y 700 °C por 8h respectivamente.

4.2.4.2 Óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$.

La figura 4.13 muestra las funciones de distribución radial de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ para concentraciones de $\text{La}_2\text{O}_3 \geq 15\%$ en peso y la tabla 4.1 resume la posición de los picos en las curvas RDF correspondientes.

El hombro que aparece a $r = 1.6 \text{ \AA}$ en los óxidos Al-La-15 y Al-La-25 no aparece en las curvas RDF del Al_2O_3 y La_2O_3 y es atribuido a distancias de enlace Al-La de acuerdo al cálculo de radios iónicos.

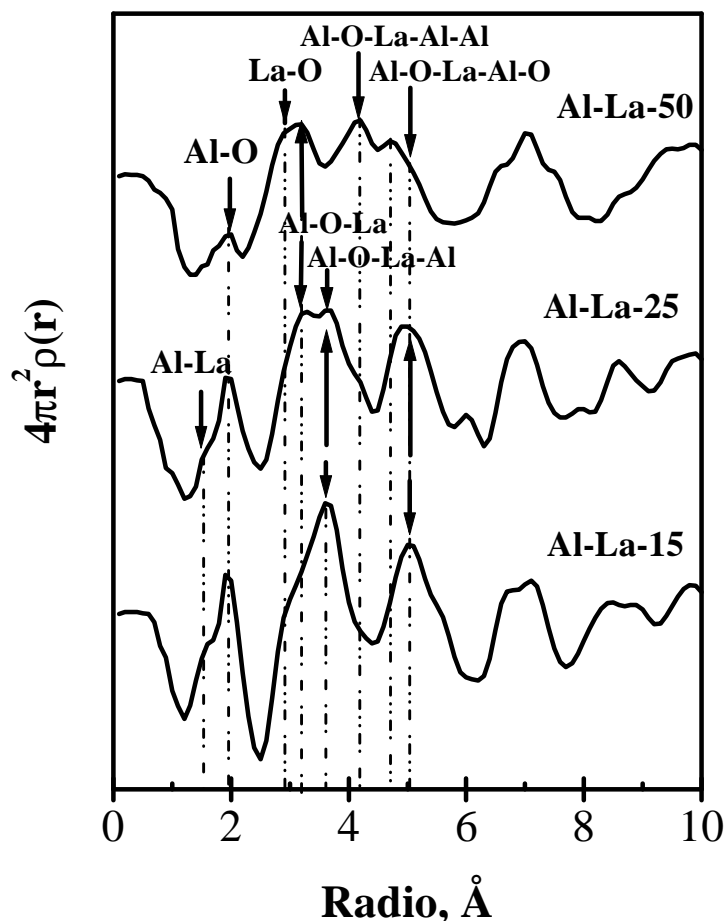


Fig. 4.13 Funciones de distribución radial para los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, después de calcinación a 650°C por 4h.

Por otra parte, todos los óxidos binarios presentan un pico a $r = 1.9 \text{ \AA}$, el cual es asignado a la longitud de enlace Al-O observada en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que el hombro a $r = 2.9 \text{ \AA}$ es atribuido a la presencia de ambos enlaces La-O y O-O de La_2O_3 . Ambas asignaciones son llevadas a cabo de acuerdo a las curvas de RDF de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y La_2O_3 respectivamente (Fig. 4.12).

Los picos a $r = 3.64 \text{ \AA}$ y 5.1 \AA en los óxidos Al-La-15 y Al-La-25 no están presentes en las curvas RDF del Al_2O_3 y La_2O_3 , lo que sugiere que, en los óxidos mixtos hay diferentes tipos de enlaces a los encontrados en los óxidos simples. El pico a $r = 3.64 \text{ \AA}$ es atribuido a distancias de enlace Al-O-La-Al, mientras que el pico a $r = 5.1 \text{ \AA}$ es atribuido a distancias de enlace Al-O-La-Al-O; ambas asignaciones son efectuadas con base a cálculos de radios iónicos. De esta observación se infiere que cationes La^{3+} ocupan

posiciones de la red del Al_2O_3 en sustitución de cationes Al^{3+} dando origen a una estructura local alrededor de los cationes La^{3+} con enlaces tipo La-Al. De hecho, el pico a $r = 3.64 \text{ \AA}$ coincide con la posición del pico de la curva RDF obtenida teóricamente por Alvarez *et al.* [71], para el 20 % en peso de $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual fue atribuido a distancias de enlace similares a las encontradas en una estructura tipo perovskita.

Tabla 4.1

Posición de los picos de las funciones de distribución radial y tipos de enlace presentes en los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. El número en el código de la muestra indica la concentración de La_2O_3 (% en peso).

Al_2O_3 r(Å)	Al-La-15 r(Å)	Al-La-25 r(Å)	Al-La-50 r(Å)	La_2O_3 r(Å)	Tipo de enlace
-	1.60	1.60	-	-	La-Al
1.90	1.90	1.90	1.90	-	Al-O
-	-	-	-	2.45	La-O
-	2.90	2.90	2.90	2.90	La-O, O-O
3.14	-	-	-	-	Al-O-O
-	-	3.19	3.19	-	Al-O-La
-	3.64	3.64	-	-	Al-O-La-Al
-	-	-	4.18	-	Al-O-La-Al-Al
4.55	-	-	-	-	-
-	-	-	4.77	-	Al-O-La-Al-Al-Al
-	-	-	-	4.81	La-O-La
-	5.10	5.04	-	-	Al-O-La-Al-O
6.07	-	6.02	-	-	-
-	6.76	6.86	6.61	6.58	-
-	7.12	-	7.04	-	-
7.46	-	-	-	7.35	-
-	-	-	7.69	-	-
8.65	8.45	-	8.57	8.91	-

Por otra parte, la forma de los picos de las curvas de RDF localizados en el intervalo $r = 2.5-4.5 \text{ \AA}$ sugiere la coexistencia de diferentes fases en los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, tal como lo indican las distancias de enlace La-O y O-O para La_2O_3 ($r = 2.9 \text{ \AA}$), Al-O-La para los óxidos mixtos ($r = 3.19 \text{ \AA}$) y Al-O-La-Al para los compuestos tipo perovskita ($r = 3.64 \text{ \AA}$). Además el pico localizado a $r = 5.1 \text{ \AA}$, atribuido a distancias de enlace Al-O-La-Al-O, se desplaza ligeramente hacia menor radio en la curva RDF del óxido Al-La-50, mientras que se observa la aparición de dos nuevos picos a radios de 4.18 \AA y 4.77 \AA , atribuidos a distancias de enlace del tipo Al-O-La-Al-Al y Al-O-La-Al-Al-Al con base en el cálculo de radios iónicos. Por lo tanto, parece ser que la estructura local de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y La_2O_3 se conserva hasta un radio de 3 \AA , pero si se consideran radios mayores entonces el orden es próximo a las estructuras de los óxidos mixtos con enlaces tipo Al-O-La y de los compuestos tipo perovskita con enlaces tipo Al-O-La-Al. Para el óxido Al-La-50, la estructura es diferente ya que, además de las longitudes de enlace encontradas en los óxidos con menor concentración de lantana, aparecen enlaces tipo Al-O-La-Al-Al-Al.

4.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La figura 4.14 muestra una micrografía típica de SEM de la muestra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizando la señal de electrones retrodispersados. La ausencia de contraste significa que no hay diferencia en la composición química y que por lo tanto, el material es homogéneo.

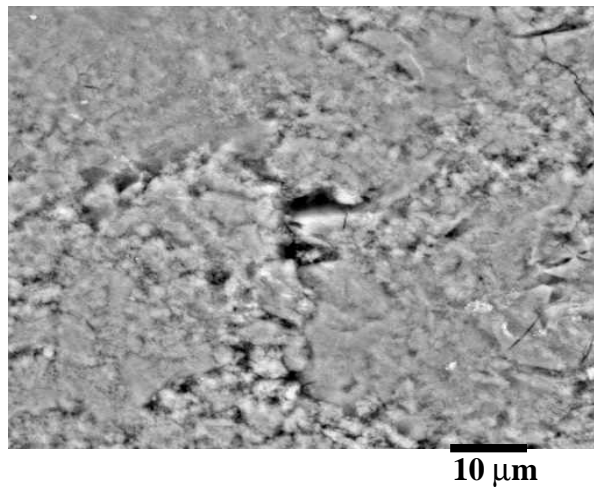


Fig. 4.14 Micrografía de SEM, de electrones retrodispersados, para la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con una amplificación de 1000x.

Por otra parte, la figura 4.15 muestra la imagen de SEM de electrones retrodispersados para el óxido binario Al-La-6. En ella se observa un punto blanco brillante sobre los aglomerados de alúmina que se atribuye a la presencia de lantano en el material por la identificación con la señal de WDXS, registrada a lo largo de la línea horizontal. El contraste de brillo se debe a variaciones en el número atómico y consecuentemente a la diferencia en composición química entre dos componentes, y se denomina contraste por elemento. El lantano es un mejor dispersor que el aluminio debido a su mayor número atómico, por lo cual la mancha blanca localizada sobre los agregados de partículas de alúmina corresponde a la presencia de lantano en el material.

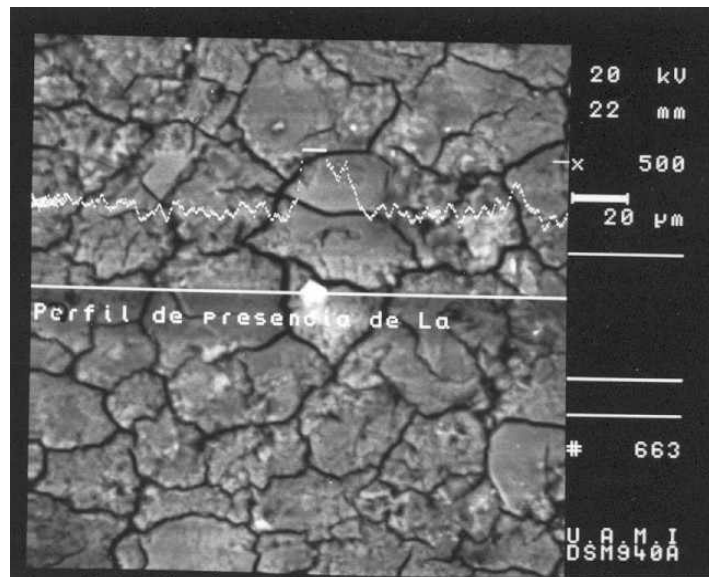
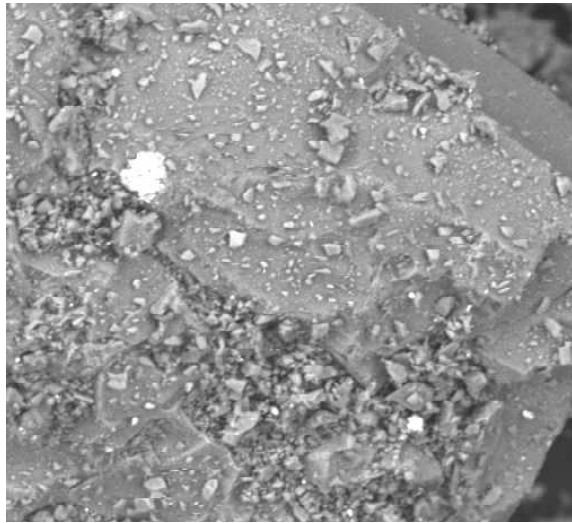


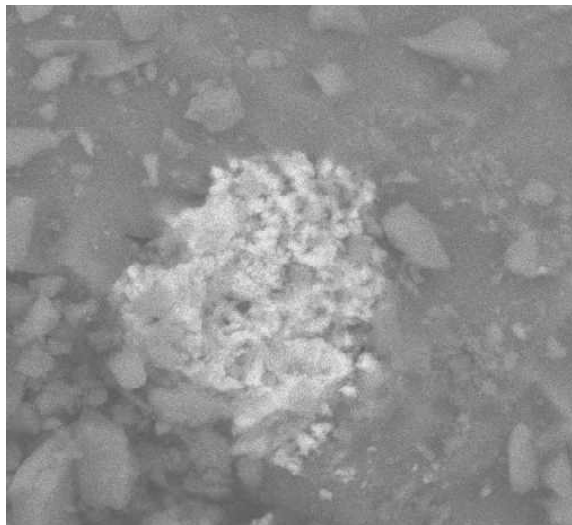
Fig. 4.15 Micrografía de SEM del óxido binario Al-La-6, utilizando la señal de electrones retrodispersados y una amplificación de 500x.

A diferencia de los óxidos binarios con baja concentración de La_2O_3 , parece ser que en los óxidos con alta concentración hay una segregación de las fases de lantano en el material, tal y como se observa en las micrografías de SEM de electrones retrodispersos del óxido binario Al-La-25 (Figs. 4.16,17). En las micrografías se observa un alto contraste composicional, mostrado por las regiones blancas sobre los aglomerados de alúmina, el cual es atribuido a la presencia de lantano en el material de acuerdo al análisis por WDXS.



20 μm

Fig. 4.16 Micrografía de SEM del óxido binario Al-La-25, utilizando la señal de 100% de electrones retrodispersados y una amplificación de 500x.



5 μm

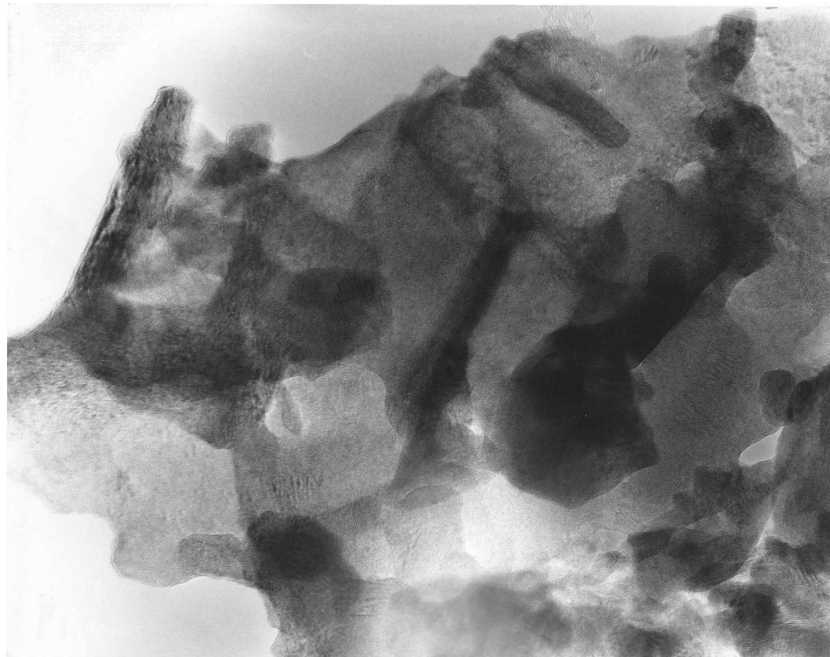
Fig. 4.17 Micrografía de SEM del óxido binario Al-La-25, utilizando la señal de 100% de electrones retrodispersados y una amplificación de 3000x.

4.2.6 Microestructura

4.2.6.1 La_2O_3

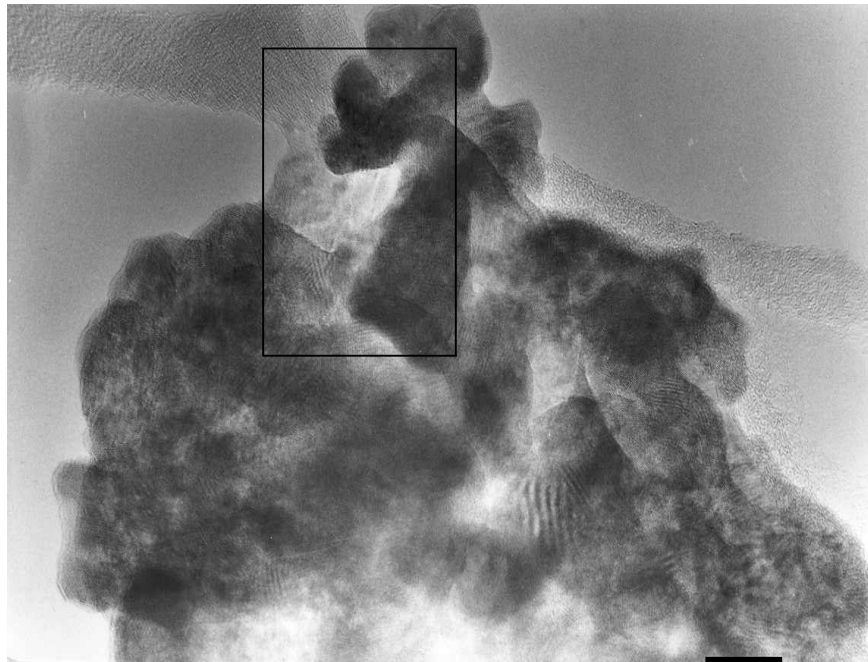
Las figuras 4.18-21 muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de la muestra de La_2O_3 . En las imágenes se observa la presencia de varias regiones cristalinas separadas por fronteras de grano, lo que corrobora la alta cristalinidad de este material (sección 4.2.1.2). El alto contraste de difracción observado se origina por diferencias en la intensidad difractada por los granos individuales.

La amplificación (Fig. 4.20) de la región encuadrada en la imagen de la figura 4.19 muestra la presencia de líneas de puntos de difracción característicos de los planos de la red cristalina.



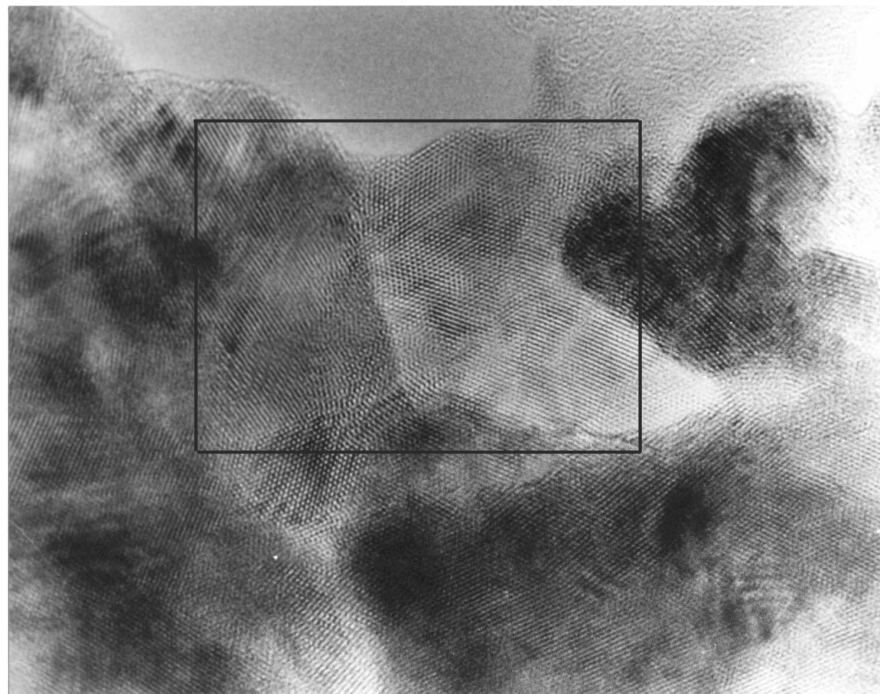
30 nm

Fig. 4. 18 Imagen de HRTEM de La_2O_3 , con una amplificación de 300,000x.



20 nm

Fig. 4.19 Imagen de HRTEM de La₂O₃, con una amplificación de 400,000x.



40 nm

Fig. 4.20 Imagen de HRTEM de La₂O₃, para la región encuadrada en la imagen de la Fig. 4.19, con una amplificación de 600,000x.

La imagen (Fig. 4.21) de la parte encuadrada en la figura 4.20 muestra más claramente las líneas de puntos de difracción de la red cristalina. Estas líneas de puntos de difracción cambian de dirección en las fronteras de los dominios cristalinos, sugiriendo la presencia de defectos de red en la estructura.

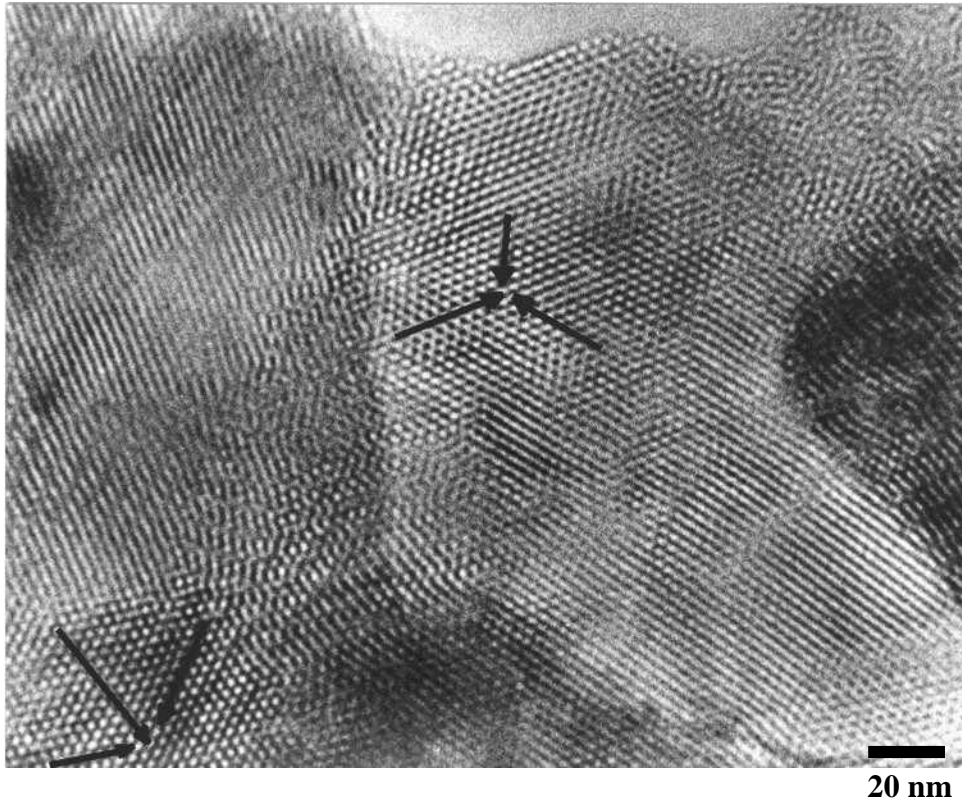


Fig. 4.21 Imagen de HRTEM de La₂O₃, para la región encuadrada en la imagen de la Fig. 4.20, con una amplificación de 600,000x.

La comparación de las distancias medidas entre las líneas de puntos de difracción (Fig. 4.21, regiones A y B) con aquellas de las cartas cristalográficas JCPDS, indica la presencia de La₂O₃ con estructura monoclinica (carta 22-641 JCPDS). Las distancias interplanares medidas y su dirección se resumen en la tabla 4.2.

Si bien los ángulos medidos en ambas regiones son los mismos, ellos están rotados por 180°. Además, aún cuando se han localizado estas dos regiones correspondientes a La₂O₃ con estructura monoclinica, el patrón de difracción de rayos-X de la muestra corresponde a la estructura hexagonal (Fig. 4.9). Por lo cual, se infiere que en la muestra de

La₂O₃ están presentes algunos microdominios cristalinos con estructura monoclinica. La existencia de esta estructura para el La₂O₃ ha sido fuertemente cuestionada por Gasgnier [113,114]. Sin embargo, esta estructura se ha obtenido para el Nd₂O₃, PrO₃, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Tb₂O₃, DyO₃ y Ho₂O₃ por "quenching" [115,116], o por tratamiento hidrotérmico a alta presión [117].

Tabla 4.2

Distancias interplanares y dirección de los planos de red para el La₂O₃ medidos en la micrografía de TEM de la Fig. 4.21

Distancias interplanares d(Å)	Región A B	Angulos entre Planos de red (grados)	Distancias interplanares e Indices de Miller (Carta 22-641 JCPDS) para La ₂ O ₃ con estructura Monoclinica			
			d(Å)	h	k	l
3.57		{3.59 - 3.17} ∠ 66°	3.59	2	0	2
3.17		{3.17 - 3.59} ∠ 62°	3.17	4	0	1
3.57		{3.59 - 3.59} ∠ 52°	3.59	4	0	0
	3.60	{3.59 - 3.59} ∠ 52°	3.59	2	0	2
	3.60	{3.59 - 3.17} ∠ 62°	3.59	4	0	0
	3.17	{3.17 - 3.59} ∠ 66°	3.17	4	0	1

4.2.6.2 Óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃

La figura 4.22 muestra la imagen de TEM del óxido binario Al-La-6. La figura muestra que el material consiste de aglomerados de partículas amorfas distribuidas en desorden. El bajo contraste de difracción se debe a la pobre cristalinidad del material, lo cual corrobora la alta homogeneidad de componentes en el material preparado por sol-gel (sección 4.2.3).

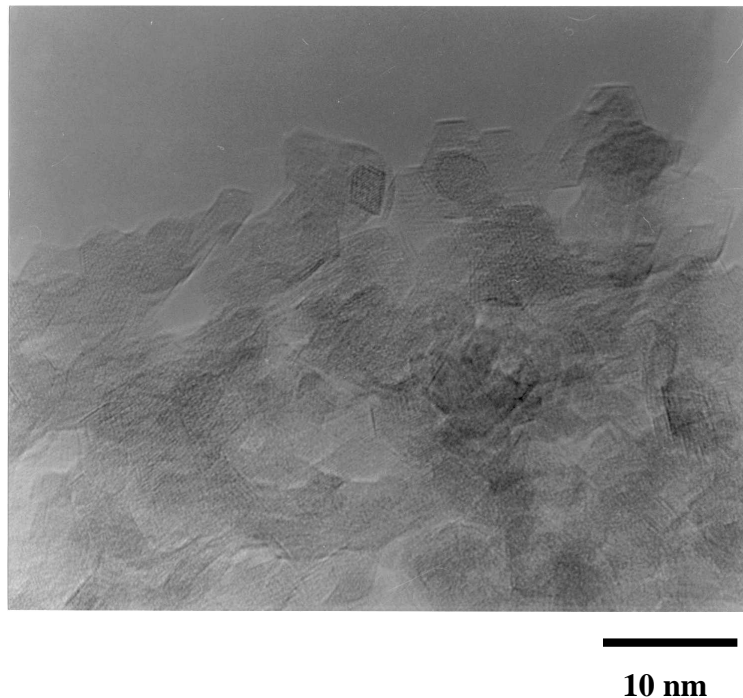


Fig. 4.22 Imagen de TEM del óxido binario Al-La-6 con una amplificación de 800,000x.

Sin embargo, en los óxidos binarios con alta concentración de lantano, tal como en Al-La-50 (Figs. 4.23,24), aparecen regiones oscuras sobre el fondo gris de la alúmina. Estas regiones contienen líneas de puntos de difracción característicos de los planos de la red cristalina, lo que sugiere la presencia de algunas fases de lantano o sus compuestos. La medición de las distancias interplanares en la región A de la Fig. 4.23, indica que tienen un espaciamiento de 2.11 Å correspondiendo al plano hkl(205) de la fase β -alúmina de lantano ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$), también conocido como hexaluminato de lantano ($\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$), de acuerdo a la carta 34-467 JCPDS. Mientras que las distancias interplanares medidas en las regiones B y C de la Fig. 4.24 para el óxido binario Al-La-50 corresponden a los compuestos La_2O_3 y $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ respectivamente (Tabla 4.3), de acuerdo a las cartas 34-467, 34-468 y 22-641.

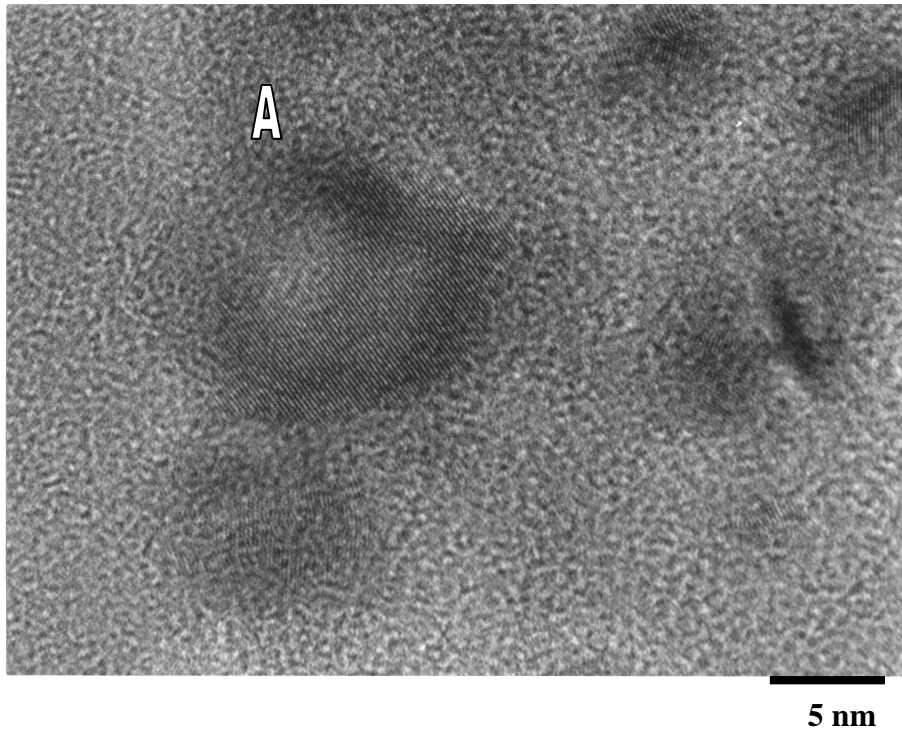


Fig. 4.23 Imagen de HRTEM del óxido binario de Al-La-50, con una amplificación de 400,000x.

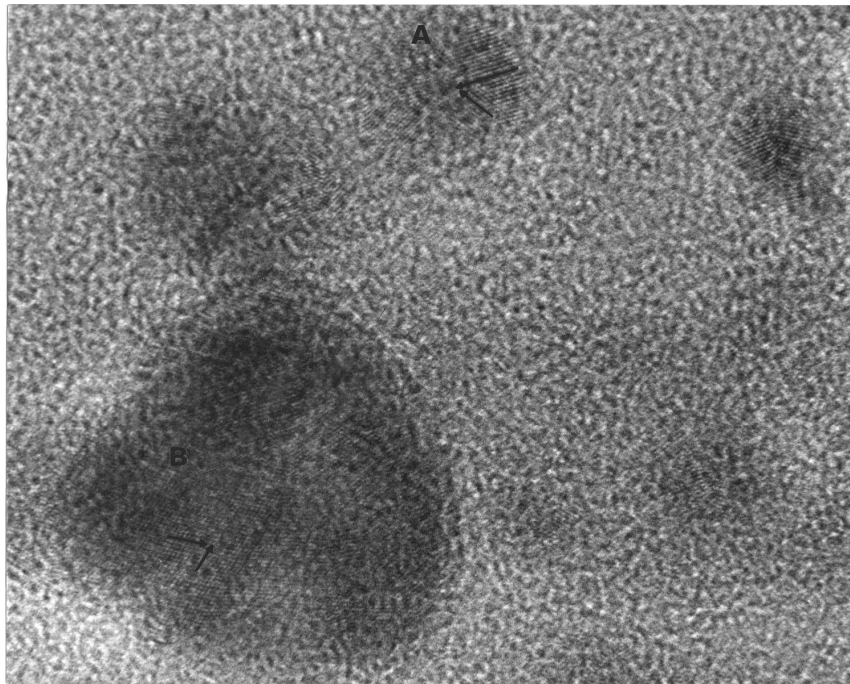


Fig. 4.24. Imagen de HRTEM del óxido binario de Al-La-50, con una amplificación de 400,000x

La presencia de la fase $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ fue también encontrada en otras regiones de estudio de la muestra Al-La-50 (Figs. 4.25 y 4.26). Las distancias interplanares (2.34 y 2.4 Å) medidas en la región D de la imagen de HRTEM de la Fig. 4.25 corresponden a los planos $\text{hkl}(202)$ y $\text{hkl}(200)$ de la fase $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ (carta 34-467 JCPDS).

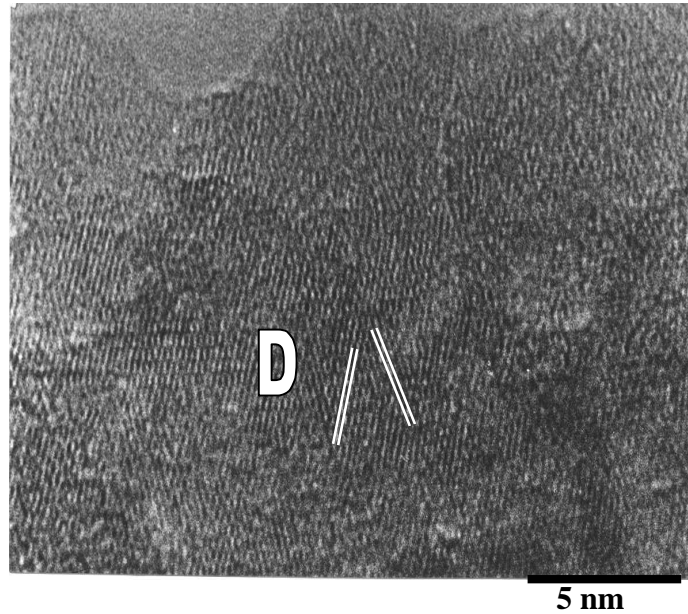
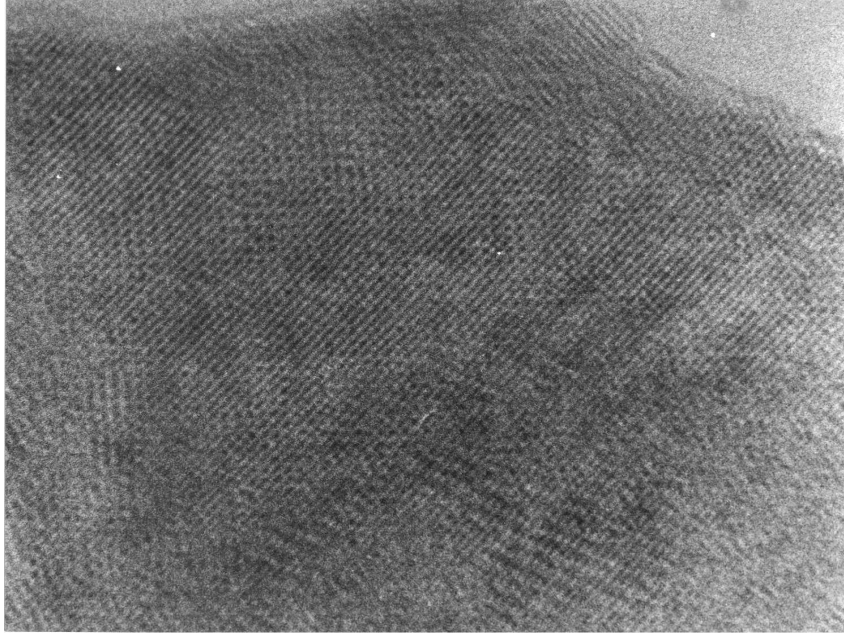


Fig. 4.25 Imagen de TEM del óxido binario de A-La-50, con una amplificación de 500,000x.

Aquellas distancias interplanares medidas en la región E de la imagen de la Fig. 4.26 (2.77 y 5.55 Å), están próximas a los planos $\text{hkl}(110)$ y $\text{hkl}(004)$ de la fase $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ (carta 33-699 JCPDS). La aparición de la fase $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ corrobora la formación de compuestos con enlaces tipo La-Al-Al encontrados en los estudios de FDR del óxido binario Al-La-50 (sección 4.2.4.2). La formación de $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ podría ser atribuida a la reacción de la fase tipo perovskita (LaAlO_3) con Al_2O_3 , tal como lo sugiere Ropp *et al.* [118].



5 nm

Fig. 4.26 Imagen de HRTEM del óxido binario Al-La-50, con una amplificación de 600,000x.

Tabla 4.3

Distancias interplanares de red y dirección de los planos correspondientes para las regiones B y C medidas en la micrografía de TEM del óxido binario Al-La-50 (Fig. 4.24).

Distancias interplanares $d(\text{Å})$ Región B C	Angulos entre Espaciamientos de red (grados)	Distancias interplanares e índices de Miller para el plano correspondiente			Fase (carta JCPDS)	
		$d(\text{Å})$	h	k		l
2.145 2.009	$\{2.145-2.009\} \angle 60^\circ$	2.144	5	1	1	La ₂ O ₃ (22-641)
		2.008	7	0	-2	
2.178 2.186	$\{2.179-2.186\} \angle 70^\circ$	2.179	1	0	9	LaAl ₁₁ O ₁₈ (34-467, 34-468)
		2.186	1	0	9	

4.2.7 Estado de oxidación del La_2O_3

La Fig. 4.27 muestra el espectro de XPS de alta resolución $3d_{5/2}$ de La en la muestra de La_2O_3 . Este espectro del nivel del "core" (capas electrónicas más internas del átomo de La) presenta un pico principal asimétrico centrado a una energía de amarre $E_b = 835.0$ eV y un pico satélite de alta energía de amarre separado 3.8 eV del pico principal, siendo atribuido al apantallamiento competitivo de los agujeros del "core" por los ligandos 2p y los orbitales 4f vacíos del La [119,120].

La deconvolución del espectro mediante la aproximación de la curva a una función gaussiana resulta en dos componentes, sugiriendo la presencia de dos estados de oxidación para la muestra de La_2O_3 . El componente principal tiene un valor de E_b de 835.6 eV, siendo más alto que el valor reportado para el La_2O_3 ($E_b = 833.2$ - 833.8 eV) [24,61,121-123]. Sin embargo, este valor es próximo al valor reportado para el La metálico ($E_b = 835.6$ eV) [119] o al valor atribuido a la presencia de iones $\text{La}^{(3-\delta)+}$ deficientemente coordinados ($E_b = 835.5$ eV) [123]. El segundo componente tiene la energía de amarre de 833.9 eV, característica de La_2O_3 ($E_b = 833.8$ eV) [123].

La presencia de La metálico en la muestra de La_2O_3 es muy poco factible, puesto que su reducibilidad intrínseca es muy escasa. Sin embargo, la detección de algunas regiones con estructura monoclinica y la presencia de defectos de red en la estructura de La_2O_3 (sección 4.2.6) sugiere la probabilidad de encontrar cationes $\text{La}^{(3-\delta)+}$ de baja coordinación en los defectos de red y/o fronteras de grano. Por lo cual, suponemos que la alta energía de amarre ($E_b = 835.6$ eV) observada para la muestra de La_2O_3 podría deberse a la presencia de estas especie.

De estas observaciones inferimos que las dos energías de amarre del La_2O_3 observadas podrían deberse a la coexistencia de dos estados de oxidación del La_2O_3 : uno de los cuales corresponde al de La_2O_3 con estructura hexagonal ($E_b = 833.9$ eV) y otro que corresponde a la presencia de cationes $\text{La}^{(3-\delta)+}$ de baja coordinación (835.6 eV).

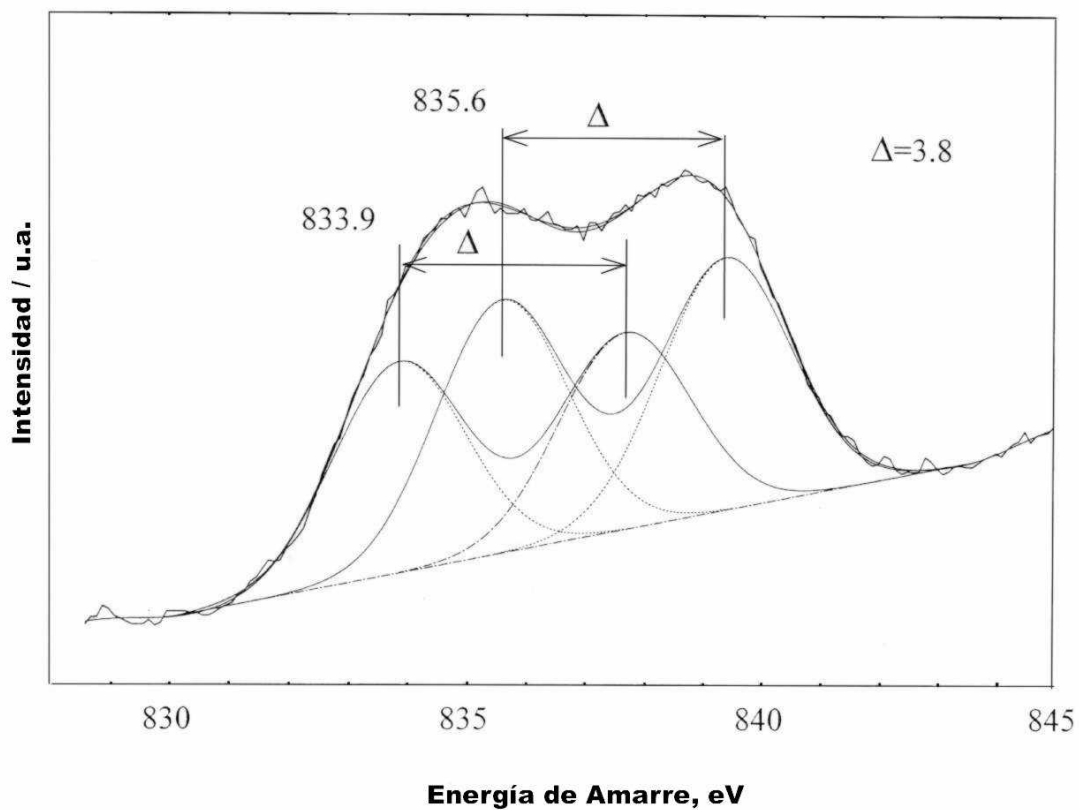


Fig. 4.27 Espectro de XPS de alta resolución 3d_{5/2}, de La en la muestra de La₂O₃ (Deconvolución de la curva del espectro por aproximación a una función Gaussiana, fwhm* = 2.0 eV).

* fwhm: es el ancho completo a la mitad del máximo de pico.

4.2.8 Espectroscopía UV-Visible.

La Fig. 4.28 muestra el espectro de absorción de UV-Visible (UV-Vis) de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. En el espectro de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, aparece una banda de absorción de baja intensidad, en la región ultravioleta, con máxima centrada en una longitud de onda de 2700 Å. Este pico no aparece en el espectro del La_2O_3 , por lo cual, esta banda de absorción debe ser atribuida a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La baja intensidad de la banda de absorción de la alúmina sugiere que la transición involucrada podría deberse a una transferencia de carga electrónica entre los orbitales de los ligantes y del metal. Por otra parte, La_2O_3 no presenta bandas de absorción debido a que no presenta transiciones electrónicas en los orbitales 4f (ausencia de electrones en los orbitales 4f: $4f^0$) [16].

Para los sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, la banda observada en la alúmina ($\lambda = 2700$ Å) se encuentra desplazada 220 Å hacia mayor longitud de onda ($\lambda = 2920$ Å), y aumenta la intensidad de los picos con la concentración de lantana. Al parecer hay un traslape de los orbitales atómicos de ambos componentes del óxido binario, originando el desplazamiento de la banda de absorción de la alúmina. Por lo tanto, el desplazamiento de la banda de absorción podría estar asociado a la modificación en la esfera de coordinación de los cationes Al^{3+} por interacción con los cationes La^{3+} .

De hecho, la modificación en la esfera de coordinación de los cationes Al^{3+} fue confirmada mediante los estudios de FDR de los sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ (sección 4.2.4.2), en donde hay evidencia del cambio en la esfera de coordinación de los cationes Al^{3+} debido a la aparición de longitudes de enlace característicos de las fases tipo perovskita (LaAlO_3) y hexaluminato de lantano ($\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$). La formación de LaAlO_3 implica la modificación de la esfera de coordinación de los cationes Al^{3+} [124], mientras que el mecanismo de síntesis de $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ sugerido por Ropp *et al.* [118] involucra la difusión de iones Al^{3+} y La^{3+} entre las dos fases sólidas LaAlO_3 y Al_2O_3 .

Por otra parte, el aumento en la intensidad de los picos de banda de absorción ($\lambda = 2920$ Å) indica que las transiciones de transferencia de carga involucradas se incrementan con la concentración de lantana. El pico de banda más ancho en el espectro de la muestra Al-La-50 sugiere la presencia de diferentes especies absorbiendo y, por lo tanto, un traslape de sus bandas de absorción.

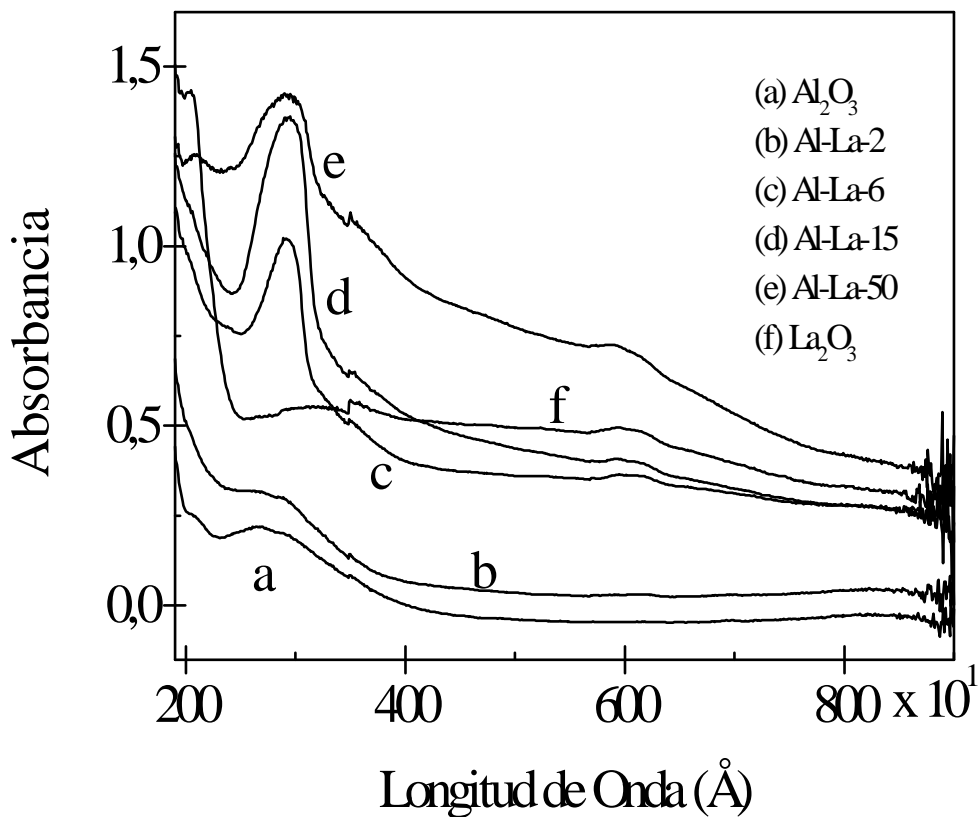


Fig. 4.28 Espectros de Absorción UV- Visible de los óxidos binarios Al_2O_3 - La_2O_3 , para varias concentraciones de lantana.

4.2.9 Estructura cristalina de los catalizadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - La_2O_3

4.2.9.1 Catalizadores calcinados

La figura 4.29 muestra los patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - $x\text{La}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 6, 15, 25, 50$ % en peso), después de calcinación a 650 °C por 3h. No se detectó ninguna fase conteniendo paladio y los patrones de difracción son similares a los correspondientes de los óxidos binarios (sección 4.2.3). Este hecho puede deberse a la baja concentración de Pd (0.3 % en peso) y a la dispersión homogénea de las partículas de Pd en el soporte.

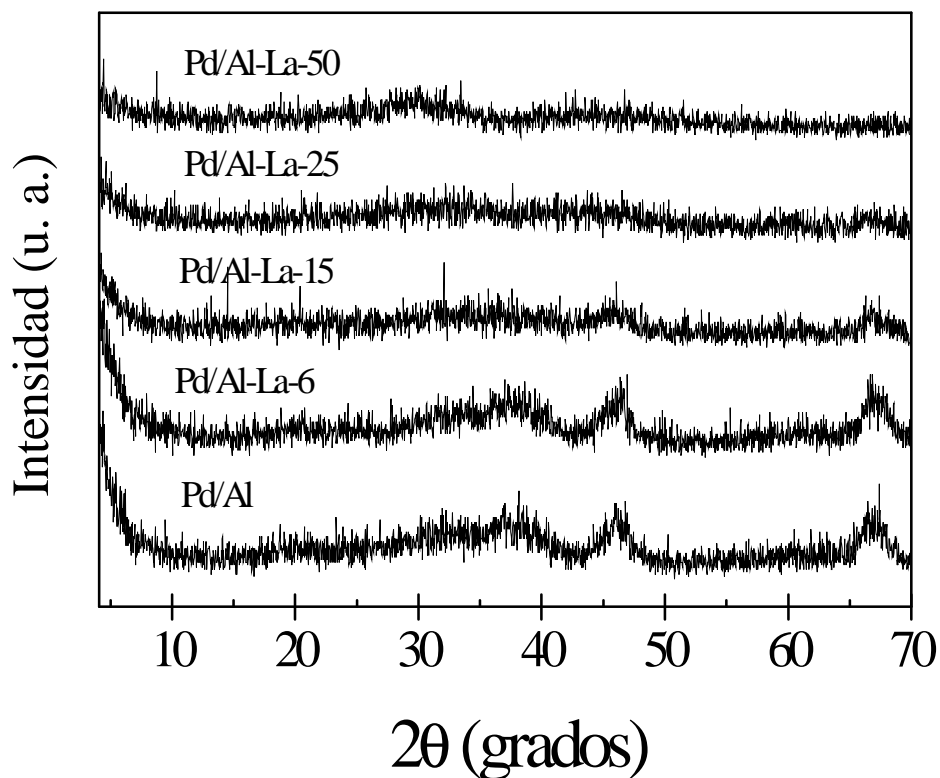


Fig. 4.29 Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ calcinados a 650 °C por 3h.

4.2.9.2 Catalizadores reducidos a alta temperatura.

La Fig. 4.30 muestra el patrón de difracción de rayos-X de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ calcinados a 650 °C por 3 h, seguido por reducción en H₂ a alta temperatura (800 °C por 1h). Se observa que los picos de difracción correspondientes a la γ -Al₂O₃ son más agudos y mejor definidos, indicando sinterización de la alúmina dando lugar a cristalitas más grandes.

Por otra parte, en los patrones de difracción aparecen algunos picos de baja intensidad, sugiriendo la presencia de algunas fases de Pd y La₂O₃. La tabla 4.4 resume la posición de los picos de difracción y las distancias interplanares correspondientes.

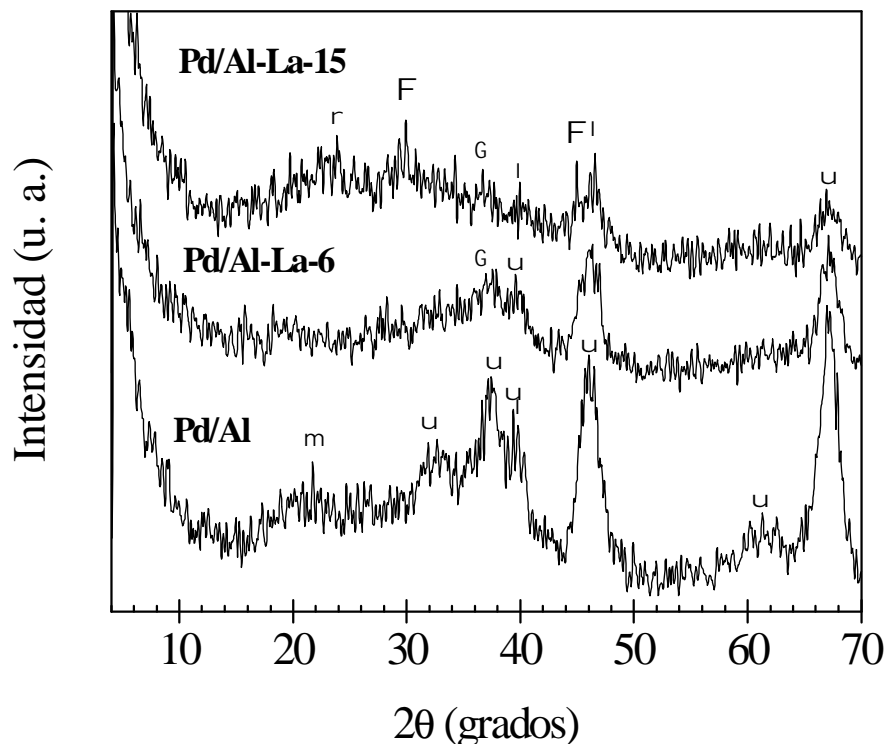


Fig. 4.30 Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃, después de reducción en H₂ a alta temperatura (800 °C por 1h). Los símbolos indican los picos de difracción correspondientes a las fases presentes en el material: ν γ -Al₂O₃; λ Pd⁰; Γ Pd₃La; Φ La₂O₃; ρ no identificado; μ no identificado.

Para el catalizador Pd/Al, se observa una banda alrededor de un valor $2\theta = 22^\circ$ y un pico pequeño en $2\theta = 40.1^\circ$ (tabla 4.4). No fue posible identificar la característica en $2\theta = 22^\circ$ desde la base de datos JCPDS. Suponemos que esta banda podría resultar desde una deformación de la estructura de la γ -Al₂O₃ debido a la tensión creada por la incorporación del Pd dentro de las vacancias de la estructura de la γ -Al₂O₃. La reflexión en $2\theta = 40.1^\circ$ se asigna a la presencia de especies de Pd metálico, de acuerdo a la carta 5-0681 JCPDS.

En el patrón de difracción del catalizador Pd/Al-La-6, se observa un pico muy pequeño en $2\theta = 36.9^\circ$. Para el patrón de difracción del catalizador Pd/Al-La-15, se observan los mismos picos pequeños en $2\theta = 36.9$ y 40.1° . Además, aparece también una

banda ancha en $2\theta = 23.87^\circ$ y otros picos pequeños en $2\theta = 29.93$, 44.93 y 46.66° . No fue posible identificar también la banda en $2\theta = 23.87^\circ$ desde la base de datos JCPDS. Sin embargo, los picos pequeños en $2\theta = 29.93$ y 44.93° se asignaron a la presencia de La_2O_3 , de acuerdo a las cartas 5-0602 y 22-641 JCPDS, mientras que el pico pequeño en $2\theta = 46.66^\circ$ a la presencia de Pd metálico de acuerdo a la carta 5-0681 JCPDS.

A fin de verificar la presencia de especies en los catalizadores de Pd/Al-La-6 y Pd/Al-La-15 después de reducción a alta temperatura, se estudiaron sus patrones de difracción de rayos-X en la región entre $2\theta = 34$ y 42° a baja velocidad, $(1/2)^\circ \text{ min}^{-1}$ (Fig. 4.31). El pico pequeño en aproximadamente $2\theta = 36.9^\circ$ es atribuido a la presencia de la aleación $\text{Pd}_3\text{La}(111)$ de acuerdo a la carta 17-0067 JCPDS, mientras que la reflexión en $2\theta = 40.1^\circ$ es asignada a la presencia de Pd(111) metálico (carta 5-0681 JCPDS).

Por otra parte, la Fig. 4.32 muestra el mismo estudio para Pd/Al-La-15 cuando la muestra es recalcinada en aire saturado con 3.8% de vapor de agua, seguido por reducción en H_2 a 400°C por 1h. El patrón presenta un pico pequeño en $2\theta = 40.1^\circ$ que es asignado a la presencia de especies de Pd(111) metálico (carta 5-0681 JCPDS).

La presencia de la aleación Pd_3La en los catalizadores de paladio después de reducción en H_2 a alta temperatura se confirma en el patrón de difracción del catalizador Pd/ La_2O_3 (Fig. 4.33), estudiado también en la región de $2\theta = 34$ - 42° a baja velocidad ($(1/2)^\circ \text{ min}^{-1}$). En el patrón se observa un pico pequeño en $2\theta = 36.2^\circ$ y un pico muy intenso y ancho en la región de $2\theta = 38.5$ - 41° . Mientras que el pico en $2\theta = 36.2^\circ$ está desplazado por aproximadamente 0.7° con respecto al pico correspondiente a las especies de aleación $\text{Pd}_3\text{La}(111)$ (Fig. 4.31), el pico intenso entre $2\theta = 38.5$ y 41° está centrado en $2\theta = 39.64^\circ$ que, comparado con el patrón de difracción del La_2O_3 (Fig. 4.8) corresponde a la reflexión (102) para el La_2O_3 (carta 5-0602 JCPDS). No se pudo identificar el pico pequeño centrado en $2\theta = 36.2^\circ$ desde la base de datos JCPDS. Además, esta reflexión no coincide con alguna reflexión correspondiente al La_2O_3 (ver Fig. 4.8), Pd^0 o PdO (ver cartas JCPDS: 5-0681 y 6-0515). Sin embargo, el valor de esta reflexión es cercano al valor de $2\theta = 36.9^\circ$ asignado a la presencia de la aleación Pd_3La . Por lo cual inferimos que la aparición del pico de difracción pequeño en $2\theta = 36.2^\circ$ puede deberse a la presencia de fases de aleación de las especies Pd y La.

Tabla 4.4

Posición de los picos de difracción y los correspondientes espaciamentos interplanares de los patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores de Pd/Al₂O₃-La₂O₃ después de reducción en H₂ a alta temperatura (800 °C por 1h).

Reflexión 2θ (grados)	<i>Distancias interplanares (</i>			Distancia Interplanar (Å)	Índices de de los planos	<i>Fase (carta JCPDS)</i>
	Pd/Al	Pd/Al-La-6	Pd/Al-La-15			
22.00	4.03	-----	-----	-----	-----	no identificado
23.87	-----	-----	3.72	-----	-----	no identificado
29.93	-----	-----	2.98	2.979	(101)	La ₂ O ₃ (5-0602)
31.98	2.79	-----	-----	2.807	(220)	γ-Al ₂ O ₃ (10-425)
36.90	-----	-----	2.44	2.440	(111)	Pd ₃ La (17-0067)
37.60	2.39	2.39	-----	2.391	(311)	γ-Al ₂ O ₃ (10-425)
39.50	2.27	2.27	-----	2.281	(222)	γ-Al ₂ O ₃ (10-425)
40.10	2.24	-----	2.24	2.250	(111)	Pd ⁰ (5-0681)
44.93	-----	-----	2.01	2.008	(702)	La ₂ O ₃ (22-641)
45.88	1.97	1.97	1.97	1.978	(400)	γ-Al ₂ O ₃ (10-425)
46.66	-----	-----	1.94	1.940	(200)	Pd ⁰ (5-0681)
60.95	1.51	-----	-----	1.521	(511)	γ-Al ₂ O ₃ (10-425)
67.10	1.39	1.39	1.39	1.396	(440)	γ-Al ₂ O ₃ (10-425)

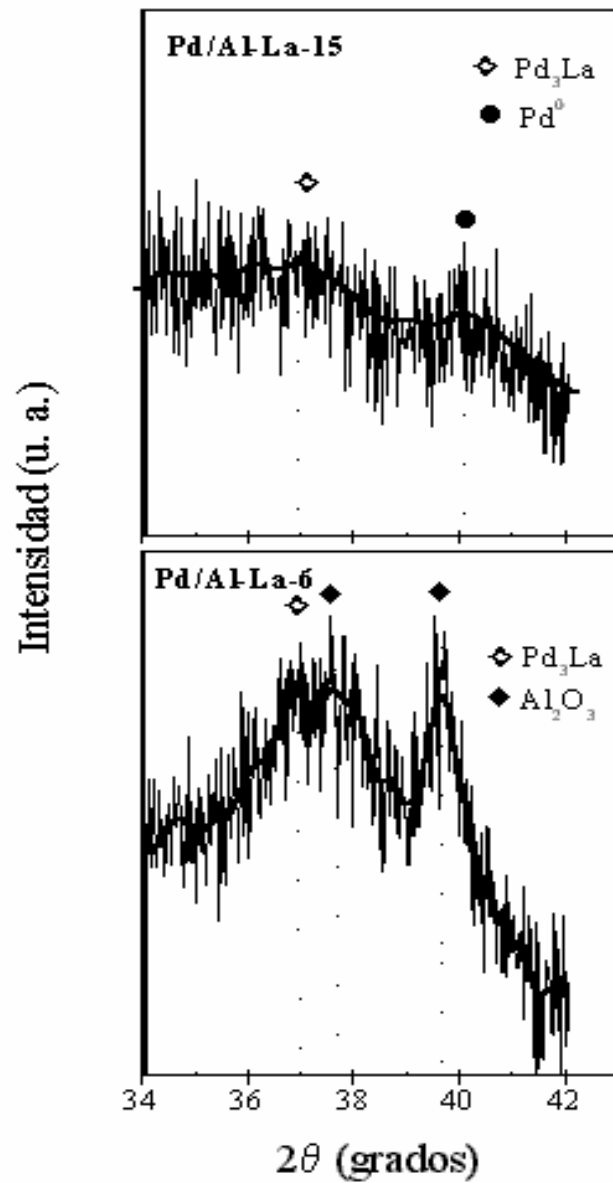


Fig 4.31 Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃, medidos en el intervalo $2\theta = 34-42^\circ$ a baja velocidad, $(1/2)^\circ\text{min}^{-1}$, después de reducción en H₂ a alta temperatura (800 °C por 1h): (A) Pd/Al-La-6, (B) Pd/Al-La-15. Los símbolos representan las fases presentes en los materiales.

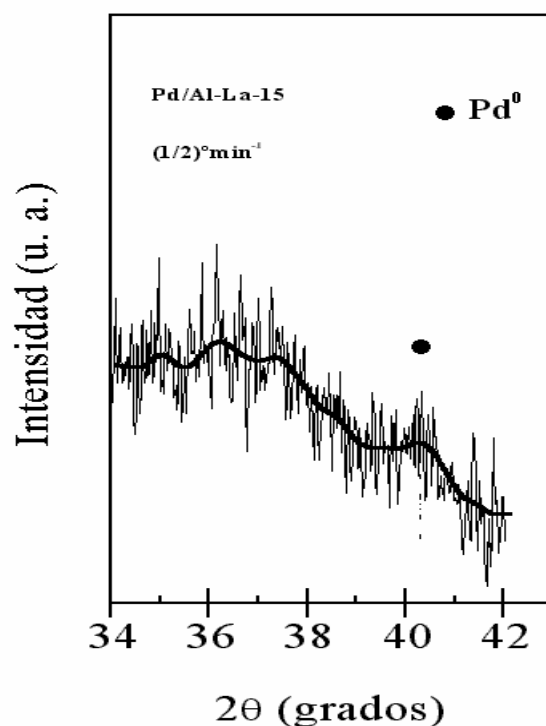


Fig. 4.32 Patrón de difracción de rayos-X del catalizador de Pd/Al-La-15 medido en el intervalo de $2\theta = 34-42^\circ$ a baja velocidad, $(1/2)^\circ\text{min}^{-1}$, después de recalcinación a 650°C por 3h en aire saturado con 3.8% de vapor de H_2O , seguido por reducción en H_2 a 400°C por 1h. El símbolo representa la fase presente en el material

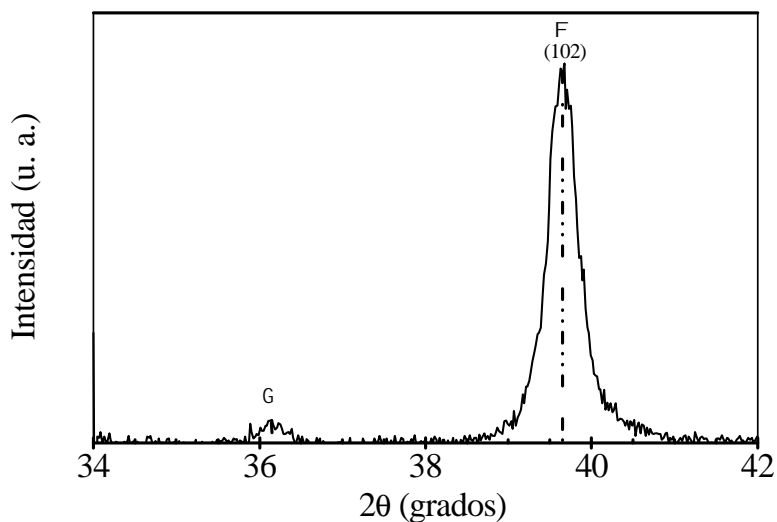


Fig. 4.33 Patrón de difracción de rayos-X del catalizador Pd/La₂O₃ medido en el intervalo $2\theta = 34-42^\circ$ a baja velocidad, $(1/2)^\circ\text{min}^{-1}$, después de reducción en H_2 a alta temperatura (800°C por 1h). Los símbolos representan las fases presentes: Φ La₂O₃; Γ no identificado.

4.2.10 Distribución de tamaño de cristalito en los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃.

En la Fig. 4.34 se presentan las distribuciones de tamaño de cristalito estimadas por el análisis de los perfiles de los picos de difracción Pd(111) y Pd₃La(111) encontrados en el patrón de difracción de rayos-X del catalizador Pd/Al-La-15 después de reducción en H₂ a alta temperatura (800°C por 1h). La distribución para el pico Pd(111) es ligeramente bimodal. La moda principal de la distribución es ancha y claramente asimétrica, incluyendo un intervalo amplio de tamaños de cristalito (30-96 Å) con un máximo de pico en 77 Å. La moda más pequeña de la distribución tiene un tamaño de cristalito en el intervalo de 12-30 Å, con un máximo centrado alrededor de 25 Å.

Por otra parte, la distribución de tamaño de cristalito de las especies de Pd₃La es claramente bimodal con la moda principal centrada en aproximadamente 77 Å y siendo menos asimétrica que aquella de la distribución del Pd(111). La segunda moda de la distribución se observa en el intervalo 10-33 Å con un máximo centrado en aproximadamente 20 Å. Se observa también que la cantidad relativa de cristalitos pequeños de Pd₃La (< 33 Å) es más alta que aquella del Pd(111). La mayoría de las especies de aleación Pd₃La y de Pd metálico encontradas en la muestra después de reducción a alta temperatura, tienen un tamaño de cristalito próximo a 77 Å. Sin embargo, únicamente 25 % de las especies de aleación Pd₃La tienen un tamaño de cristalito más pequeño que 30 Å.

Las especies de Pd y Pd₃La encontradas en los catalizadores de Pd/Al₂O₃-La₂O₃ después de reducción en H₂ a alta temperatura sugieren que las especies de Pd se aglomeran en partículas más grandes durante la reducción. La presencia de una cantidad muy pequeña de cristalitos de Pd pequeños (tamaños de 25 Å) en la distribución del tamaño de cristalito del Pd metálico, indica la existencia de un proceso de sinterización en el que la mayoría de cristalitos pequeños han sido aglomerados, resultando en una distribución de tamaño de cristalito monomodal. Sin embargo, la forma asimétrica de la distribución sugiere que se forma un intervalo variable de tamaños de cristalito, con los valores más probables en aproximadamente 77 Å.

En contraste, para las especies Pd₃La, la presencia de una cantidad importante de cristalitos pequeños (< 20 Å) y la forma menos asimétrica de la moda de los tamaños de

cristalito grandes, significa que los cristalitas pequeños de Pd₃La fueron más resistentes a la sinterización, resultando en cristalitas con tamaños más uniformes y con una distribución bimodal.

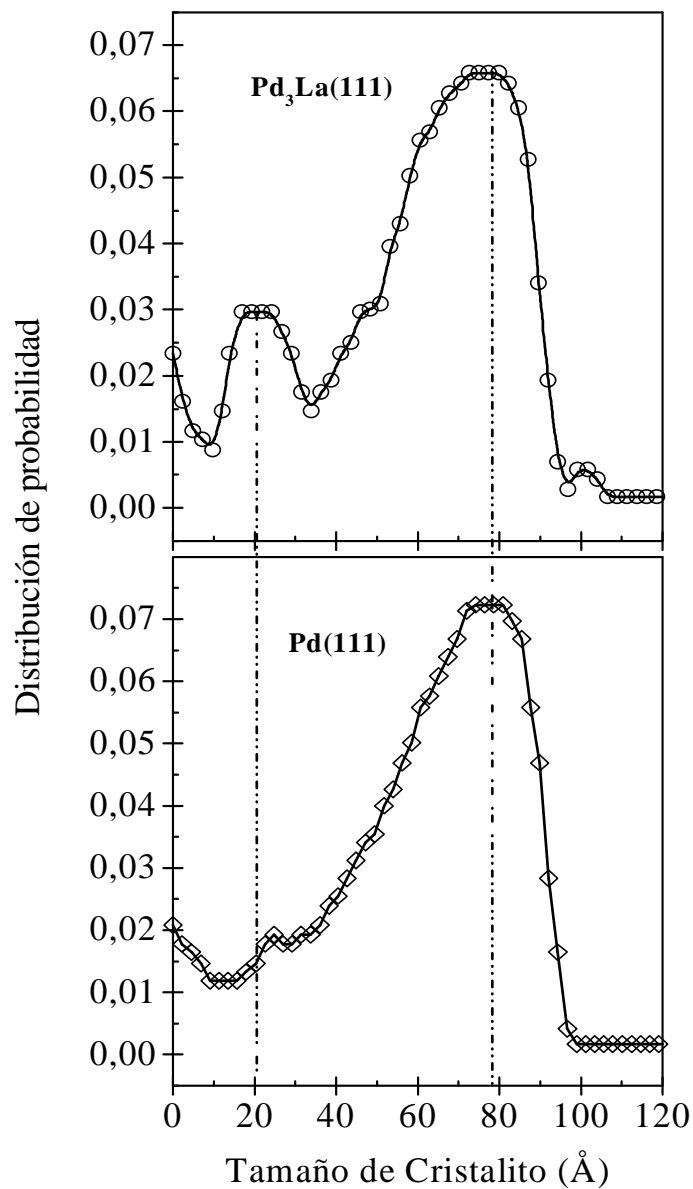


Fig.4.34 Distribuciones del tamaño de cristalito de las especies Pd(111) y Pd₃La(111) del catalizador Pd/Al-La-15 después de reducción a alta temperatura (800 °C por 1h), calculadas desde los perfiles de los picos de difracción correspondientes, por pasos de barrido en $\Delta 2\theta = (1/8)^\circ$.

Cuando el catalizador Pd/Al-La-15 es recalcinado en la presencia de 3.8% de vapor de agua, seguido por reducción en hidrógeno a 400 °C, su distribución del tamaño de cristalito estimada por el análisis del perfil del pico de difracción Pd/(111) del patrón de XRD correspondiente se presenta en la Fig. 4.35. La moda principal de la distribución es ancha, la cual incluye tamaños de cristalito en el intervalo de 33-100 Å, con los valores más probables en 66 Å. Se observa también, muy poca cantidad de cristalitos pequeños (< 23 Å) debido a la sinterización. Sin embargo, el tamaño de cristalito de la moda principal de la distribución es más pequeño que el correspondiente de la muestra pretratada a alta temperatura por aproximadamente 15 %. Por lo tanto, el grado de sinterización no se incrementa por la presencia de agua durante la recalcinación.

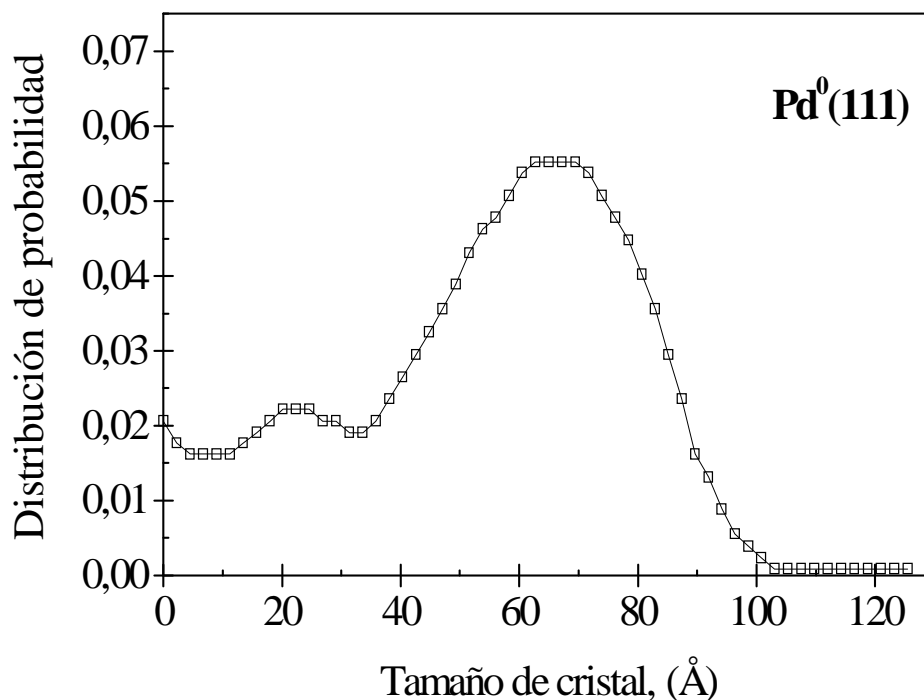


Fig. 4.35 Distribución del tamaño de cristalito de las especies de Pd(111) del catalizador de Pd/Al-La-15 después de recalcinación (650 °C por 1h) en la presencia de 3.8 % de vapor de agua, calculada desde el perfil del pico de difracción correspondiente, por pasos de barrido de $\Delta 2\theta = (1/8)^\circ$.

4.2.11 Distribuciones de tamaño de partícula en catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃.

Como una partícula puede ser no monocristalina, se calcularon también las distribuciones del tamaño de partícula por la técnica de dispersión de rayos-X de ángulo pequeño (SAXS).

La Fig. 4.36 muestra la distribución del tamaño de partícula de la Al₂O₃ después de reducción en hidrógeno a alta temperatura. La distribución de la alúmina incluye heterogeneidades debido tanto a las partículas de la alúmina como a la porosidad, consiste de dos picos modales agudos con máxima centrada en 234 y 320 Å, un pico ancho con máxima en 130 Å, y un pico más pequeño centrado en 32 Å.

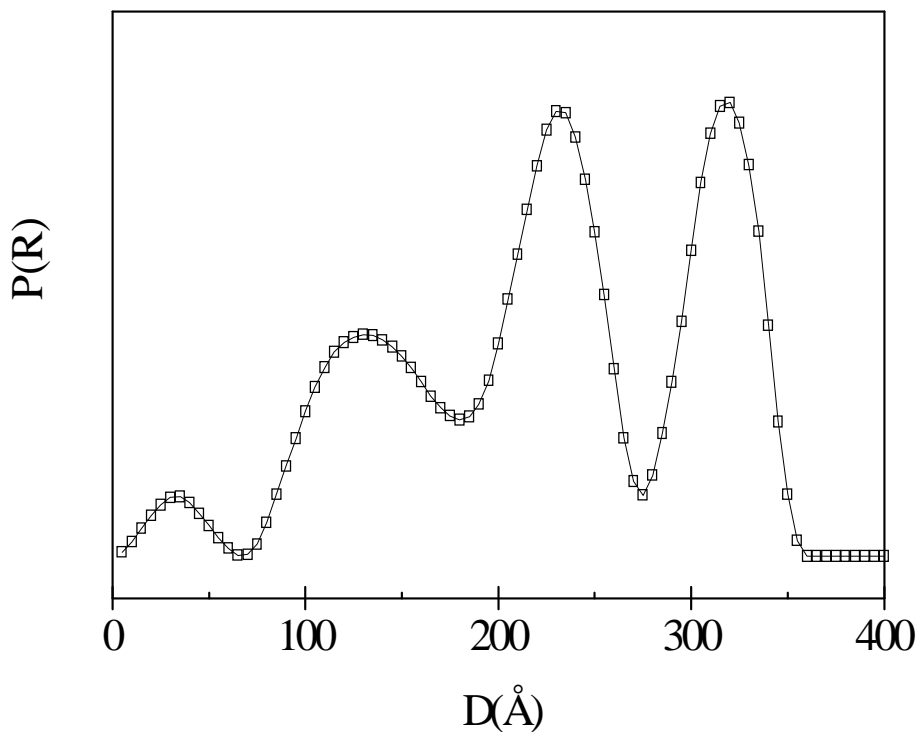


Fig. 4.36 Distribución del tamaño de partícula de la γ -Al₂O₃, calculada por SAXS después de reducción en hidrógeno a alta temperatura (800 °C por 1h).

Para el catalizador Pd/Al-La-15 (Fig. 4.37), además de los dos picos modales agudos en 236 y 320 Å y el pico pequeño en 32 Å de las partículas de la alúmina, está presente también un pico ancho en el intervalo de 68-188 Å. Parece ser que este pico ancho consiste de al menos dos componentes que corresponden a la superposición de varios tamaños de partícula, incluyendo los tamaños de las especies de paladio, como los tamaños asignados a las heterogeneidades de la alúmina.

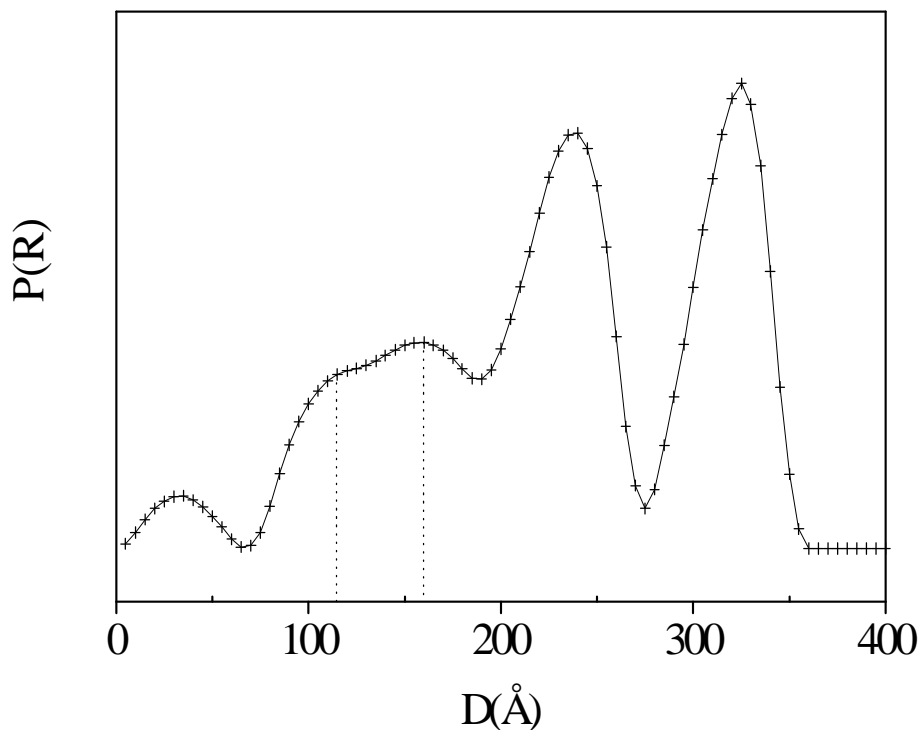


Fig. 4.37. Distribución del tamaño de partícula del catalizador de Pd/Al-La-15, calculada por SAXS, después de reducción en H_2 a alta temperatura (800 °C por 1h).

La substracción de la curva de intensidad de la distribución del tamaño de partícula del soporte $Al_2O_3-La_2O_3$ (15 % en peso), de la correspondiente al catalizador Pd/Al-La-15 (Fig. 4.37) por la aplicación del método propuesto por Glater [108], proporciona la intensidad correspondiente a las partículas de paladio, entre ellas las especies de Pd metálico y de aleación Pd_3La .

A partir de esta nueva curva de intensidad de rayos-X, se obtiene una distribución del tamaño de partícula (Fig. 4.38). Esta distribución del tamaño de partícula es multimodal. Los picos modales principales tienen sus máximos en diámetros de 70 y 130 Å, y los otros dos picos modales pequeños son centrados alrededor de 20 y 170 Å. La diferencia entre estos valores y aquellos obtenidos en las distribuciones del tamaño de cristalito tienen que ser interpretadas en términos de la presencia de partículas monocristalinas. Los tamaños de partícula obtenidos por SAXS (Fig. 4.38) coinciden con los tamaños de cristalito obtenidos por el análisis de los perfiles de los picos de difracción de rayos-X, independientemente de si son amorfas o cristalinas. La distribución del tamaño de partícula por SAXS confirma que las partículas de 20 Å corresponden principalmente a los cristalitos de la aleación Pd₃La, mientras que las partículas de 77 Å o más grandes corresponden tanto a las especies de Pd metálico, como las de la aleación de Pd₃La.

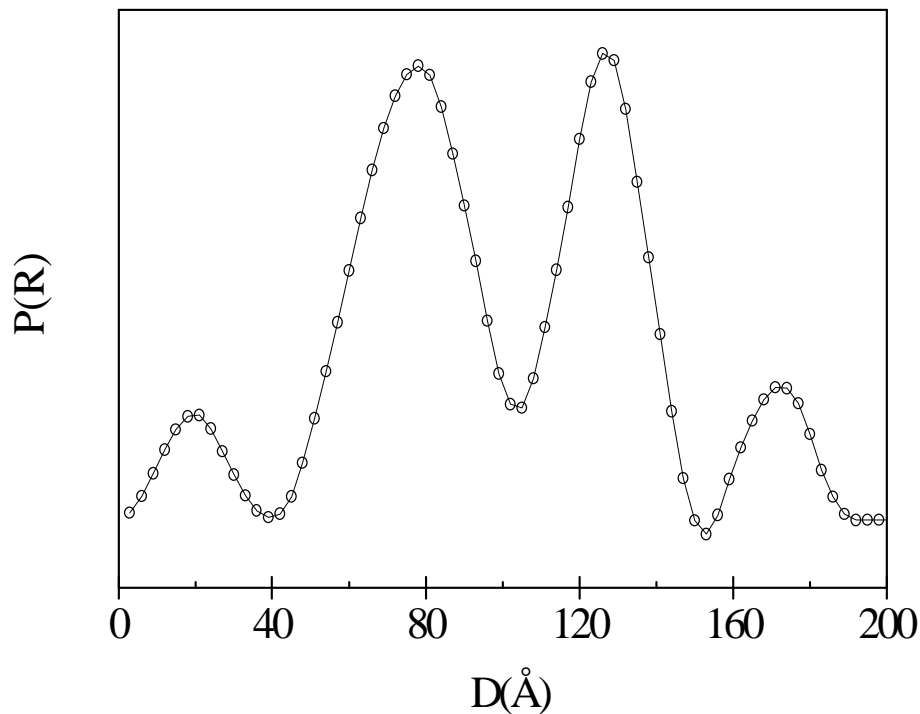


Fig. 4.38 Distribución del tamaño de partícula de las especies de Pd (111) y de la aleación Pd₃La(111), calculada por SAXS, después de reducción en hidrógeno a alta temperatura (800 °C por 1h).

4.3 Propiedades de Reducibilidad.

4.3.1 Óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

La Fig. 4.39 muestra los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. Para concentraciones de lantana menores al 15 % en peso hay un ligero consumo de H_2 arriba de 200 °C. La forma del perfil de reducción es casi plano indicando un consumo de H_2 muy débil. Además, para estas concentraciones de lantana, se observa una pequeña característica de reducción en el intervalo 730-750 °C, la cual se ha reportado también para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [125,126] y para el 5% en peso de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [132], pero en ningún caso describen su origen.

Esta pequeña característica podría deberse a la reducción de algunas trazas de Fe_2O_3 presentes como impurezas en la alúmina. A fin de corroborar la presencia de impurezas, se analizaron algunas muestras por las técnicas de WDXS, fluorescencia de rayos-X y absorción atómica. El análisis cualitativo por WDXS (Apéndice A: Figs. A1 y A2) indica la presencia de únicamente Al y Si para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o de Al, La y Si para el óxido binario Al-La-6; el análisis por fluorescencia de rayos-X para la alúmina indica la presencia de Al y huellas de Ca y Fe (Apéndice A: Figs. A3 y A4). El contenido de Fe en la alúmina fue de 112 ppm, determinado por absorción atómica.

La reducción de CaO y SiO_2 presentes en la alúmina es poco factible desde el punto de vista termodinámico, en comparación con el Fe_2O_3 . Por lo tanto, la pequeña característica de reducción alrededor de 730 °C podría deberse a la reducción de trazas de Fe_2O_3 contenidas en la alúmina. La presencia de trazas de CaO, Fe_2O_3 y SiO_2 es normal para la composición típica de las alúminas. De acuerdo a Nortier *et al.* [127], el nivel máximo de impurezas requerido en las alúminas de los catalizadores automotrices no es crítico en comparación, como ejemplo, con el necesario en las alúminas de los catalizadores para la reformación catalítica, de forma que el límite máximo de impurezas en las alúminas para los catalizadores automotrices es de aproximadamente 700 ppm de Fe_2O_3 , 8000 ppm de SiO_2 y 1500 ppm de CaO.

Por otra parte, La_2O_3 presenta un pico de reducción pequeño alrededor de 590 °C. De acuerdo a los cálculos de consumo de H_2 , La_2O_3 podría reducir aproximadamente en 5 %.

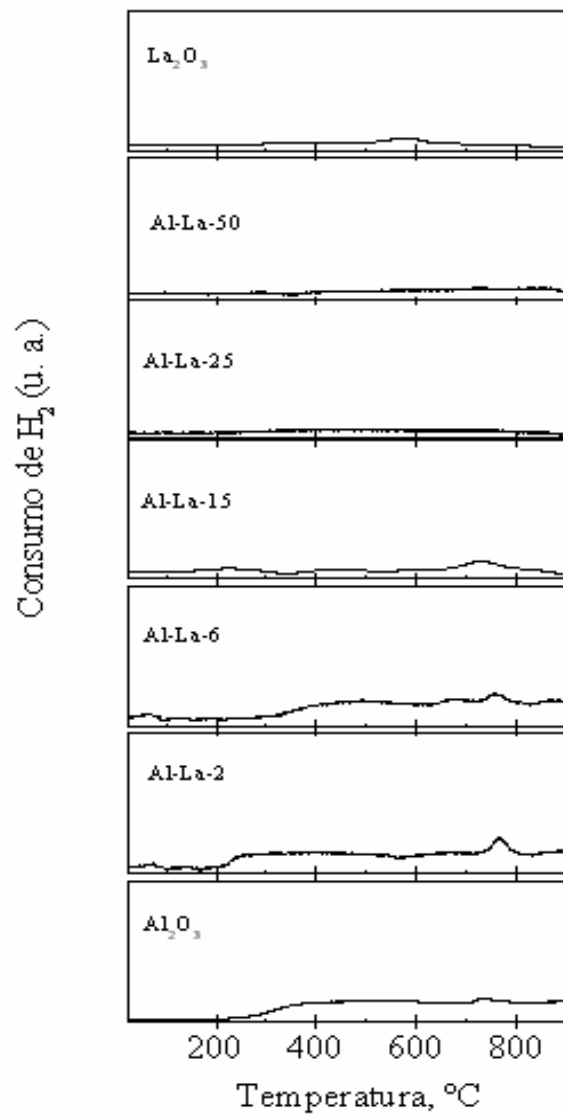


Fig. 4.39 Perfiles de TPR de los óxidos binarios Al_2O_3 - La_2O_3 calcinados a 650 °C.

4.3.2 Catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃.

La Fig. 4.40 muestra los perfiles de reducción a temperatura programada con H₂ (H₂-TPR) de algunos catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ calcinados a 650 °C por 3h. El perfil de TPR del catalizador Pd/Al (Fig. 4.40A) muestra dos picos de reducción centrados en aproximadamente 100 y 150 °C. El consumo de H₂ para estos picos de reducción es 13.27 y 14.11 μmolg⁻¹, respectivamente.

Para el catalizador Pd/Al-La-6 (Fig. 4.40B), el pico de reducción en 100 °C está pobremente resuelto y aparece únicamente el pico de reducción a 150 °C; además aparece un pico negativo en el intervalo de 200-600 °C. El consumo de H₂ para el pico de reducción en 150 °C es 27.14 μmol g⁻¹

Para el catalizador Pd/Al-La-15 (Fig. 4.40C), además de los picos de reducción en 100 y 150 °C, aparece un pico de reducción alrededor de 500 °C. El consumo de H₂ de cada uno de estos picos es 4.06, 5.66 y 7.09 μmol g⁻¹, respectivamente. El perfil de TPR del catalizador Pd/La (Fig. 4.40D) muestra un pico de reducción pequeño alrededor de 200 °C y un pico de reducción ancho en el intervalo de 400-700 °C. El consumo de H₂ en estos dos picos de reducción es 32.2 y 339 μmol g⁻¹, respectivamente.

Los cristallitos de PdO (denominado PdO cristalino o de bulto) presentes en los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ se reducen a temperaturas más bajas que 200 °C, lo cual está en buen acuerdo con las referencias [83,128,129]. Esto se corrobora por el consumo de H₂ estimado en los picos de reducción centrados en 100 y 150 °C del perfil de TPR del catalizador Pd/Al y el pico de reducción centrado en 150 °C del catalizador Pd/Al-La-6.

Para el perfil de TPR del catalizador Pd/Al, el consumo de H₂ (27.38 μmol g⁻¹) para ambos picos de reducción corresponde a 97 % de la cantidad requerida para la reducción completa del PdO cristalino a Pd⁰, suponiendo que ocurre en dos etapas: la primera etapa tiene lugar alrededor de 100 °C y el consumo de H₂ (13.27 μmol g⁻¹) es aproximadamente el 94 % de la cantidad requerida para reducir PdO a Pd₂O. La segunda etapa de reducción ocurre alrededor de 150°C y el consumo de H₂ (14.11 μmol g⁻¹) equivale a 100 % de la cantidad requerida para reducir Pd₂O a Pd⁰. Las dos etapas de reducción del PdO cristalino se pueden representar como sigue [130] :

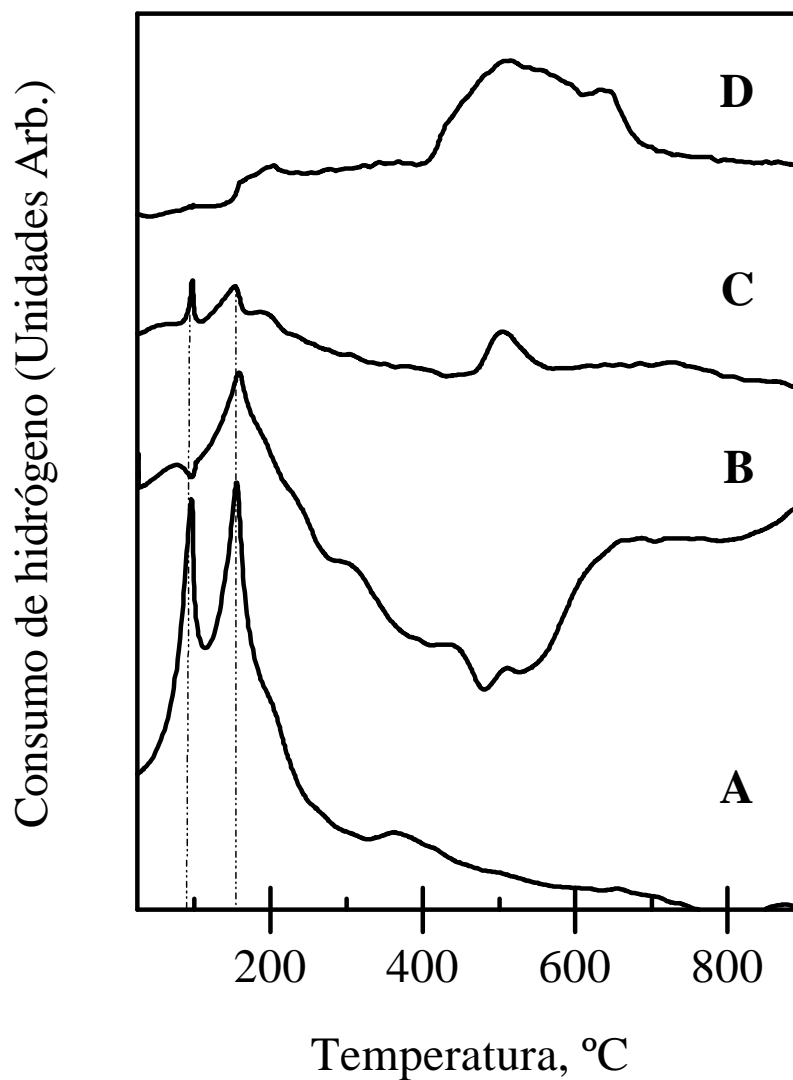
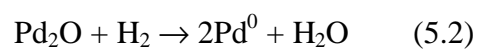
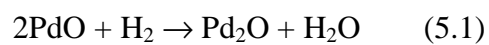


Fig. 4.40 Perfiles de TPR de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ calcinados a 650 °C por 3h. (A) Pd/Al, (B) Pd/Al-La-6, (C) Pd/Al-La-15, (D) Pd/La.

El perfil de TPR del catalizador Pd/Al-La-6 calcinado a 650 °C (Fig. 4.40B) presenta un pico de reducción muy pobremente resuelto alrededor de 100 °C, mientras que el consumo de H₂ para la reducción del pico en 150 °C es aproximadamente 96% de la cantidad necesaria para la reducción de PdO cristalino a Pd metálico. Esto sugiere que la mayor parte del PdO de bulto reduce en una sola etapa para este catalizador. El pico negativo observado en el intervalo de 200-400 °C se puede atribuir a la desorción del H₂ quimisorbido en los átomos de Pd superficiales y/o desorción del H₂ absorbido en el bulto de los cristallitos de Pd metálicos [131-134]. A diferencia de los demás metales de transición, la adsorción de H₂ en el Pd está acompañada por la absorción [133,134]. Sin embargo, se conoce muy bien que la interacción entre el Pd y el La₂O₃ elimina la absorción del hidrógeno en el bulto de los cristallitos de Pd [83,133,135]. Por lo cual se puede inferir, en principio, que el pico negativo en el perfil de TPR se debe a la desorción de H₂ fuertemente quimisorbido sobre los átomos de Pd superficiales.

Se han observado picos de desorción de H₂ similares en perfiles de TPR de catalizadores de Pd/Al por Chang *et al.* [133], en el intervalo de 150-400 °C, y por Noronha *et al.* [131] a temperaturas superiores a 527 °C. Koninsberger *et al.* [136] han reportado un pico similar de desorción de H₂ en perfiles de TPR de catalizadores de Pt/Al con un máximo de desorción alrededor de 550 °C, el cual fue atribuido a la desorción de H₂ adsorbido mediante un proceso activado, y por Primet *et al.* [137] en el intervalo de 450-615°C, asociado con el H₂ fuertemente enlazado sobre el platino. Recientemente, el proceso de desorción de H₂ activado se ha relacionado con: (i). la liberación de H₂ interfacial localizado entre los átomos de Pt y la superficie del soporte (O-H-Pt) y (ii). el "spillover" de H₂ sobre el soporte [138,139]. Algunos autores han reportado que el agua adsorbida molecularmente sobre el soporte puede asistir a este último proceso y que los grupos hidróxilo superficiales pueden ayudar a estabilizar las especies de H₂ adsorbidas [139,140]. Como la primera serie de experimentos de TPR en el presente trabajo fueron desarrollados directamente sobre las muestras calcinadas, sin ningún tratamiento previo, entonces la presencia de agua adsorbida podría favorecer el "spillover" de H₂.

Sin embargo, cuando el catalizador Pd/Al-La-6 es recalcinado a 650 °C (Fig. 4.41), el pico negativo del perfil de TPR del catalizador Pd/Al-La-6 desaparece. Además, el pico de reducción pequeño alrededor de 100 °C se resuelve mejor y un pico nuevo de reducción

aparece aproximadamente alrededor de 360 °C. Siguiendo el mismo criterio para la reducción de PdO en dos etapas como en el catalizador Pd/Al (Fig. 4.40A), el consumo de H₂ para el pico de reducción alrededor de 100 °C es igual a 7.96 μmol g⁻¹, que corresponde aproximadamente a 56.4 % del H₂ necesario para la reducción de PdO cristalino a Pd₂O. El consumo de H₂ a 150 °C es de 12.64 μmol g⁻¹, el cual es equivalente a 72.8% del H₂ necesario para la reducción de Pd₂O a paladio metálico.

La reducción parcial del PdO (bulto) a las temperaturas de 100 y 150 °C puede ser entendida si consideramos que algunos de los cristallitos de PdO se han convertido en especies de PdO_x superficiales por interacción fuerte con el soporte. Esto se confirma en los perfiles de TPR de los catalizadores recalcinados (Fig. 4.41) en donde, además de los picos de reducción a 100 y 150 °C, aparece un pico de reducción alrededor de 360 °C. De acuerdo a algunos autores [83,129], el pico de reducción de alta temperatura (~ 360 °C) corresponde a la reducción de una fase de PdO superficial bidimensional que está interaccionando fuertemente con el soporte y que se observa únicamente cuando la concentración de Pd es pequeña y cuando, consecuentemente, la dispersión del Pd es alta. Por lo tanto, de acuerdo a los cálculos de consumo de H₂ (tabla 4.5), para el catalizador Pd/Al-La-6, aproximadamente 27.19 % de las especies de PdO están interaccionado fuertemente con el soporte en una fase superficial más estable. Sin embargo, el consumo de H₂ para el pico de reducción a 360 °C es 15.16 μmolg⁻¹ (tabla 4.5, columna A), cantidad mayor que la requerida para la reducción de ese 27.19% de especies PdO (7.69 μmolg⁻¹) Por lo tanto, hay aproximadamente 7.47 μmol g⁻¹ de H₂ en exceso (tabla 4.5, columna C), que pueden ser atribuidos a la participación de La₂O₃. Si bien hay controversia en la reducción del lantano, algunos autores indican la posibilidad de que, aunque La₂O₃ es irreducible en el bulto, los cationes de La³⁺ superficiales podrían ser reducidos parcialmente por medio de una interacción electrónica local coordinativa con los átomos de Pd más cercanos [141-143]. Hay dos razones globales detrás de la transferencia electrónica: (1) puede resultar desde las interacciones colectivas en el sistema, i.e. entre las partículas metálicas y el soporte (vía el campo de Madelung o por otro mecanismo electrostático), (2) puede ser originada desde la interacción de la partícula metálica con los sitios locales en la superficie del soporte [144]. Es importante notar que los metales nobles promueven la reducción de los metales de transición [144]. Si este fenómeno aplicara también en este

caso, entonces el consumo de hidrógeno en exceso en el pico de reducción alrededor de 360 °C correspondería a la reducción de aproximadamente 4.2 % de La_2O_3 presente en el catalizador, siendo promovido por interacción directa con el Pd.

Para el catalizador Pd/Al-La-15 calcinado a 650 °C (Fig. 4.40C), los cristalitas de PdO (bulto) reducen también parcialmente en dos etapas. El consumo de H_2 para el pico de reducción en 100 °C es $4.06 \mu\text{mol g}^{-1}$, que corresponde a aproximadamente 29.2 % de H_2 necesario para la reducción de PdO a Pd_2O . Mientras que el consumo de H_2 para el pico de reducción en 150 °C es igual a $5.66 \mu\text{mol g}^{-1}$, siendo equivalente a 40.7% de la cantidad requerida para la reducción de Pd_2O a paladio metálico. Por lo tanto, el consumo de hidrógeno total para ambos picos de reducción es $9.72 \mu\text{mol g}^{-1}$, siendo igual a 35% del hidrógeno necesario para la reducción de PdO a paladio metálico. La reducción parcial de los cristalitas de PdO (bulto) en el catalizador Pd/Al-La-15 a estas temperaturas, se puede explicar si consideramos que aproximadamente el 65% de las especies de PdO están embebidas en, o están interaccionando con, el soporte. De hecho cuando el catalizador Pd/Al-La-15 es recalcinado a 650 °C, además de los picos de reducción en 100 y 150 °C, aparece un pico de reducción alrededor de 360 °C (Fig. 4.41). El consumo de H_2 (tabla 4.5) para ambos picos de reducción en 100 y 150 °C es equivalente a aproximadamente 30% de la cantidad de hidrógeno necesaria para reducir las especies de PdO de bulto a Pd metálico; mientras que el consumo de H_2 para el pico de reducción en 360 °C ($32.8 \mu\text{mol g}^{-1}$) (tabla 4.5, columna A) es mucho más alto que la cantidad necesaria para reducir al 70% de las especies de PdO interaccionando con el soporte ($19.8 \mu\text{mol g}^{-1}$ (tabla 4.5, columna B)). Por lo tanto, hay $14.3 \mu\text{mol g}^{-1}$ de hidrógeno en exceso (tabla 4.5, columna C) los cuales corresponderían a la reducción de aproximadamente 3.1 % de las especies de La_2O_3 presentes.

Por otra parte, el consumo de H_2 alrededor de 500 °C en el catalizador Pd/Al-La-15 (Fig. 4.40C), puede ser atribuido a la participación del La_2O_3 , por la comparación con el pico de reducción en el intervalo de 400-700 °C del perfil de TPR del catalizador Pd/La (Fig. 4.40D). El consumo de hidrógeno para este pequeño pico de reducción es $5.5 \mu\text{mol g}^{-1}$, el cual correspondería a la reducción de cerca del 1% del La_2O_3 presente. Después de recalcinación de la muestra (Fig. 4.41), la desaparición del pico de reducción alrededor de 500 °C en el perfil de TPR, se puede deber a un rearrreglo estructural que produce una más

alta interacción entre las especies de PdO y La₂O₃, formando la fase que reduce alrededor de 360 °C.

En el catalizador Pd/La, el PdO cristalino reduce a más alta temperatura (~ 200 °C) (Fig. 4.40D). El consumo de H₂ (32 μmolg⁻¹) para el pico de reducción alrededor de 200 °C es aproximadamente 113 % de la cantidad requerida para la reducción del PdO a Pd metálico. Este exceso en el consumo de hidrógeno, así como el desplazamiento a temperaturas de reducción más altas, se debe a la interacción entre las especies de Pd y el La₂O₃. El consumo de H₂ en el intervalo de 400-700 °C, se puede atribuir a la participación del lantano. El consumo de hidrógeno (339 μmolg⁻¹) para esta característica de reducción sería equivalente a la reducción de aproximadamente 11 % de las especies de La₂O₃ presentes, si fuere el caso.

Las especies de aleación Pd₃La (111) encontradas en los patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores Pd/Al-La-6 y Pd/Al-La-15 (Figs. 4.31,32) confirman que tiene lugar una interacción entre Pd y La. La formación de las especies de aleación Pd₃La se puede explicar por el modelo de la decoración de metal con especies LaO_x, creando una interfase en un estado SMSI [145]. En los catalizadores de Pd/Al₂O₃-La₂O₃ preparados por sol-gel, la reducción completa de las especies de PdO ocurre a temperaturas menores que 400 °C, como se muestra en sus perfiles de TPR (Fig. 4.41). Después de la reducción de las especies de PdO, el hidrógeno se adsorbe sobre los microcristalitos de Pd metálicos y se difunde a la interfase entre el microcristalito de Pd y el La₂O₃ conduciendo a especies LaPd_xO de acuerdo a Fleish *et al.* [145]. Después de reducción severa a alta temperatura, las especies de LaPd_xO podrían reducir a las especies de aleación LaPd_x. Las reacciones podrían ser representadas, de acuerdo a Fleish *et al.* [145], como sigue:



Cabe señalar que Logan y Graham [146,147] encontraron también, mediante estudios de XPS, evidencia para la formación de especies de aleación Pd₃La en películas ultra-delgadas de La depositadas sobre monocristales de Pd(100), después del calentamiento de las películas a la temperatura de 350 °C.

Los perfiles de TPR de los catalizadores de Pd/Al₂O₃-La₂O₃ recalcinados para todas las concentraciones de lantana se presentan en la Fig. 4.41, y la tabla 4.5 resume la posición de los picos de reducción y el consumo de hidrógeno correspondiente. Los perfiles de TPR presentan varias contribuciones o eventos de reducción a temperaturas de 100, 150 °C y 360-450 °C. Además, para contenidos de lantana mayores al 15 % en peso, los perfiles de TPR muestran la aparición de picos de reducción en el intervalo de 700-900 °C.

El consumo de H₂ (tabla 4.5) para los picos de reducción en 100 y 150 °C es más bajo que la cantidad requerida para reducir la cantidad total de las especies de PdO. A estas temperaturas, los catalizadores con baja concentración de La₂O₃ (<15 % en peso) tienen el más alto consumo de hidrógeno, mientras que aquellos con alta concentración (≥ 15 % en peso) consumen cantidades más pequeñas.

La columna A de la tabla 4.5 muestra el consumo de H₂ total de los picos de reducción en el intervalo de 360-450 °C. La tendencia en el consumo de H₂ a estas temperaturas es opuesta a la observada en el intervalo de 100 - 150 °C, por ejemplo, a bajos contenidos de lantana (< 15 % en peso) hay bajos consumos de H₂, mientras que a altos contenidos de lantana (≥ 15 % en peso), el consumo de H₂ es alto. La columna B de la tabla 4.5 muestra el consumo de hidrógeno que sería necesario para reducir a las especies de PdO remanentes que no fueron reducidas en los picos de reducción centrados en 100 y 150 °C. El consumo de H₂ mínimo (2.27 μmolg⁻¹) para la reducción de PdO en el intervalo de 360-450 °C se observa en el catalizador Pd/Al-La-2 y el máximo (19.81 μmolg⁻¹) en el catalizador Pd/Al-La-15.

La columna C (tabla 4.5) muestra la cantidad de H₂ que aparece en exceso al hidrógeno requerido para la reducción total del PdO en el intervalo de 360-450 °C, y que puede ser atribuida a la participación de La₂O₃. Esta cantidad de H₂ en exceso es pequeña (7.47 μmol g⁻¹) para el catalizador Pd/Al-La-6 y máxima (51 μmol g⁻¹) para el catalizador Pd/Al-La-50. La quinta columna (tabla 4.5) muestra el consumo de H₂ para los picos de

reducción en el intervalo 700-900 °C, presentes únicamente para concentraciones de $\text{La}_2\text{O}_3 \geq 25\%$ en peso.

Como ya habíamos mencionado, los picos de reducción en 100 y 150 °C son asignados a la reducción de los cristalitos de PdO (denominado PdO cristalino o de bulto), la cual ocurre en dos etapas: (i) PdO a Pd_2O en 100 °C y (ii). Pd_2O a Pd^0 en 150 °C. Para el catalizador Pd/Al, la suma del consumo de H_2 en el intervalo de 100-150 °C (primera columna de la tabla 4.5) más el consumo de H_2 del pico de reducción centrado en 360 °C (columna B de la tabla 4.5) es igual a la cantidad teórica de H_2 requerida para reducir totalmente el PdO a Pd metálico, i. e., cierta cantidad del PdO reduce a altas temperaturas (~ 360 °C) en el complejo superficial bidimensional formado debido a su interacción con el soporte [83,121].

Sin embargo, para los catalizadores de Pd/Al-La, el consumo de H_2 en los picos de reducción en 100-150°C más el consumo de H_2 en los picos de reducción del intervalo 360-450 °C se incrementa con la concentración de La_2O_3 . Esto es, al aumentar el contenido de lantana, incrementa la concentración del complejo superficial bidimensional. El alto consumo de H_2 en los picos de reducción a 100 y 150 °C para concentraciones de La_2O_3 menores al 15 % en peso, indica que la mayor parte del PdO está presente como especies de PdO de bulto, las cuales interaccionan pobremente con el soporte. Por el contrario, los catalizadores con cargas de $\text{La}_2\text{O}_3 \geq 15\%$ en peso tienen un bajo consumo de H_2 a estas temperaturas, correspondiendo únicamente a la reducción de aproximadamente 30-40 % de las especies de PdO clasificadas como de bulto. A estas concentraciones de lantana, la mayoría de las especies de PdO están interaccionando fuertemente con La_2O_3 en el complejo superficial formado, el cual reduce en el intervalo de 360-450 °C (Fig. 4.41), lo que se corrobora con el perfil TPR del catalizador Pd/Al-La-50 medido en el intervalo 25-600 °C (Fig. 4.42).

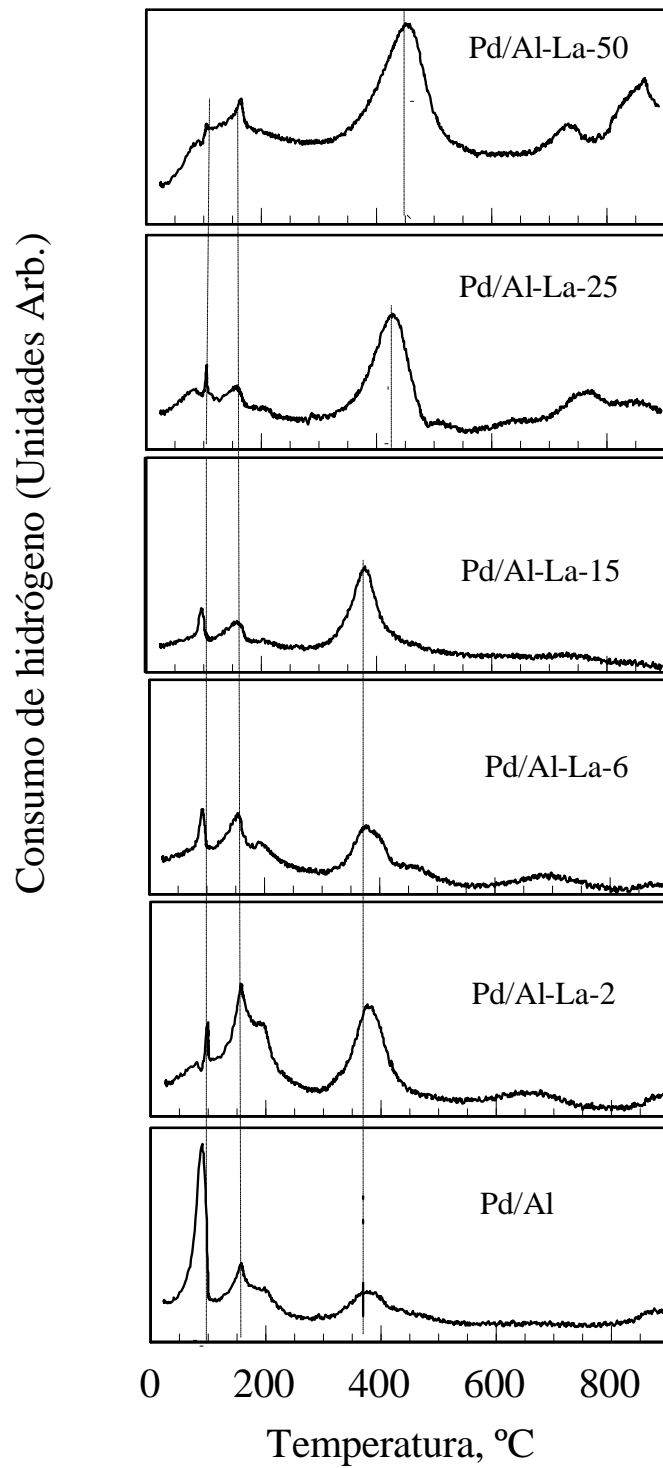


Fig. 4.41 Perfiles de TPR de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃, después de recalcinación a 650 °C por 3h.

Tabla 4.5

Consumo de hidrógeno de los perfiles de TPR de los catalizadores de Pd/Al₂O₃-La₂O₃ preparados por sol - gel.

Catalizador*	μmol H ₂ /g de los picos de reducción en el intervalo:				
	100-150 °C	360 - 450 °C			700-850 °C
		A	B	C	
Pd/Al	19.27	9.00	9.00	-----	-----
Pd/Al-La-2	26.00	16.45	2.27	14.18	-----
Pd/Al-La-6	20.59	15.16	7.69	7.47	-----
Pd/Al-La-15	8.44	32.85	19.81	14.31	-----
Pd/Al-La-25	10.47	27.13	17.80	9.32	6.48
Pd/Al-La-50	11.26	68.00	16.94	51.06	17.06

- El número en el código de la muestra significa el % en peso de La₂O₃.
- El consumo de H₂ en el intervalo 100-150 °C es asignado a la reducción de PdO de bulto.
- (A): consumo total de H₂ en el intervalo 360-450 °C
- (B): cantidad de H₂ necesaria para reducir el PdO en el complejo superficial que reduce en el intervalo 360-450 °C
- (C): cantidad de H₂ en exceso para el intervalo 360-450 °C, atribuido a la participación del La₂O₃

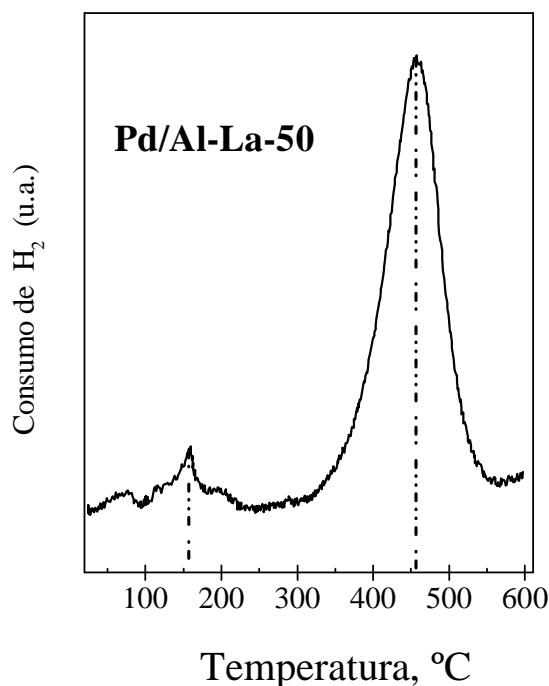


Fig. 4.42 Perfil de TPR del catalizador Pd/Al-La-50

Lieske y Völter [129] han señalado que la formación de la fase superficial bidimensional de PdO se debe al esparcimiento o redispersión del PdO cristalino (bulto) por interacción con el soporte de γ -Al₂O₃. Tal dispersión del paladio puede ocurrir durante el pretratamiento bajo condiciones oxidantes a temperaturas en el intervalo de 400-600 °C o 700-900 °C dependiendo del tamaño de partícula [128,129,148].

En los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ preparados por sol-gel del presente trabajo, la aparición de la fase superficial de PdO se observó después de someter a las muestras a un segundo proceso de calcinación (recalcinación). La formación de esta fase superficial es atribuida a la interacción fuerte de los cristalitos de PdO (bulto) con las especies de La₂O₃ del soporte. Confirmamos tal reorganización de los cristalitos de PdO por experimentos de DTA de las muestras de Pd/Al₂O₃-La₂O₃ simulando un segundo proceso de calcinación (Fig. 4.43). En el catalizador Pd/Al-La-15 sometido a un segundo proceso de calcinación por DTA, aparece un gancho exotérmico alrededor de 330 °C, el cual es típico de procesos tales como reorganización y recristalización de cristales por un mecanismo similar al de Ostwald "ripening" [149]. Este gancho exotérmico no aparece en el catalizador Pd/Al,

sugiriendo que el evento de redispersión o esparcimiento del PdO es favorecido por la interacción fuerte con las partículas de La_2O_3 .

En ese sentido, el complejo superficial formado podría ser el medio de transporte de los cristalitas de PdO por el mecanismo de Ostwald "ripening", como lo han sugerido algunos autores [129,150]. La temperatura de transición observada ($\sim 330\text{ }^\circ\text{C}$) es próxima a la reportada ($\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$) para la redispersión del PdO en ambientes oxidantes [150,151] y es próxima también a la temperatura de Tammann del PdO ($\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$), una condición bajo la cual se cree que los átomos superficiales en el sólido exhiben movilidad [150].

Por otra parte, los picos endotérmicos observados en las curvas de DTA en el intervalo $30\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ son atribuidos a la desorción de agua fisisorbida. Tal presencia de agua, o de grupos hidróxilo superficiales, podrían facilitar el esparcimiento del PdO [152]. Los eventos endotérmicos observados en las curvas de DTA en el intervalo de $800\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ son asignados a la descomposición del PdO (bulto) de acuerdo a las referencias [153-155].

Los experimentos de TPO con O_2 en los catalizadores Pd/Al y Pd/Al-La-25, simulando un segundo proceso de calcinación bajo condiciones oxidantes (Fig. 4.44), confirman también la temperatura de transición a la cual el proceso del esparcimiento del PdO podría ocurrir. En el caso de Pd/Al, no se observa ningún pico de oxidación debido a la interacción más débil con el soporte. Sin embargo, en el catalizador Pd/Al-La-25 se observa un pico de oxidación intenso alrededor de $280\text{ }^\circ\text{C}$, el cual se localiza en el intervalo de temperaturas supuesto para la redispersión o esparcimiento del PdO. El consumo de O_2 para este pico es mayor (~ 1.5 veces) que la cantidad requerida para la oxidación de PdO a PdO_2 . Esto podría deberse a la formación de un complejo rico en oxígeno entre las especies de PdO_x y La_2O_3 o al relleno de vacancias de oxígeno presentes en la estructura del La_2O_3 interaccionando fuertemente con el PdO, ya que se ha reportado que la red del La_2O_3 presenta defectos de Frenkel, que consisten en vacancias de oxígeno superficiales y de bulto [28,156].

Por otra parte, la figura 4.45 compara los perfiles de TPR con H_2 tanto después de la recalculación (Fig. 4.45A) como después del TPO con O_2 del catalizador reducido (Fig. 4.45B). Los picos de reducción se reproducen, con alguna variación en la intensidad.

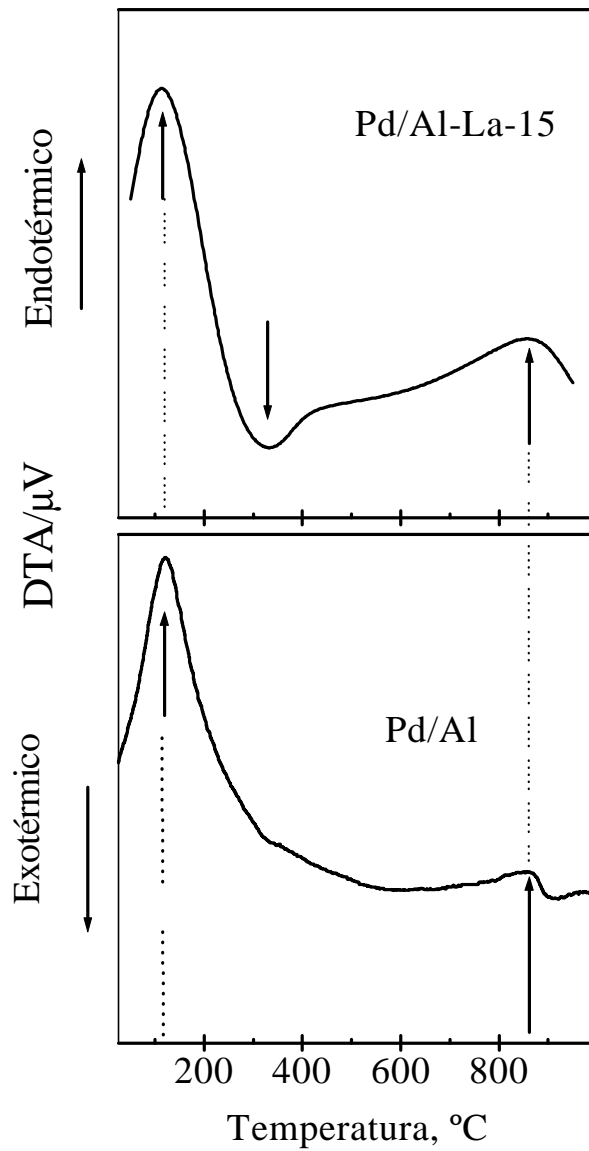


Fig. 4.43 Análisis térmico diferencial de los catalizadores Pd/Al₂O₃ y Pd/Al-La-15 calcinados a 650 °C por 3h.

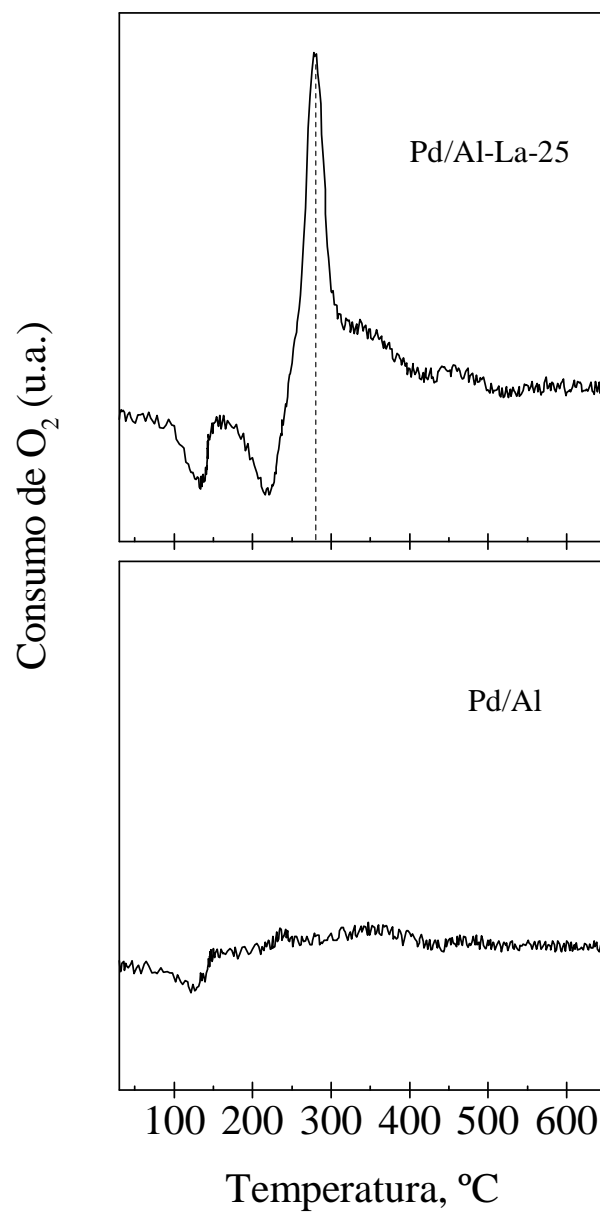


Fig. 4.44 Perfiles de TPO en O₂ de los catalizadores Pd/Al y Pd/Al-La-25 después de calcinación a 650 °C por 3h.

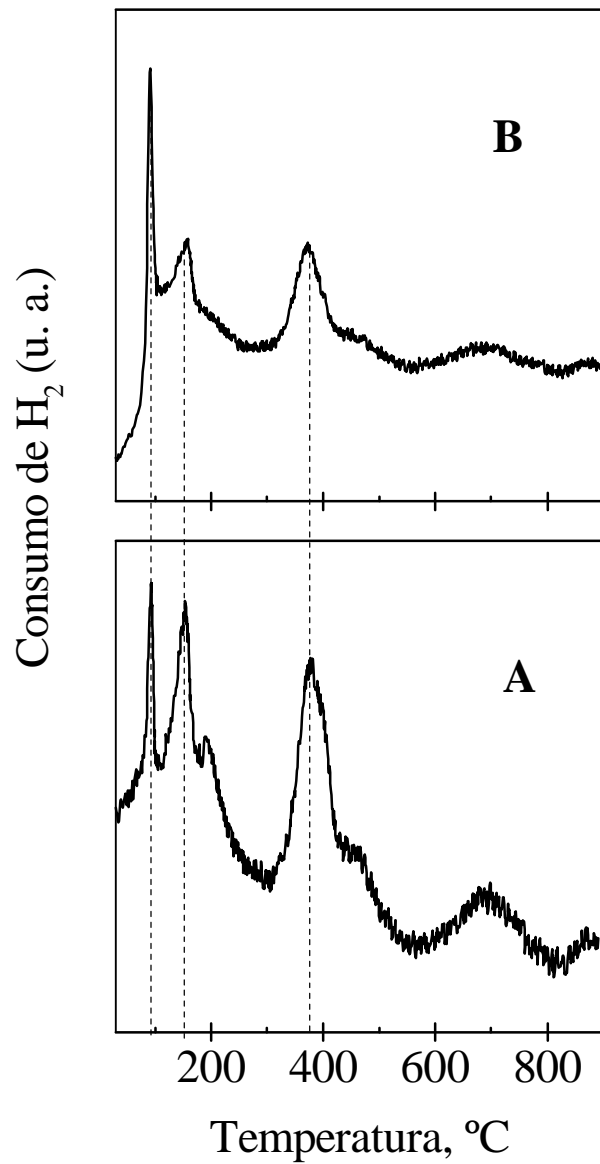


Fig. 4.45 Perfiles de TPR del catalizador Pd/Al-La-6:

(A) después de recalcinación a 650 °C x 3h,

(B) después del TPO de O₂ del catalizador reducido en A.

4.4 Propiedades de oxidación

4.4.1 Oxidación a temperatura programada de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃

La Fig. 4.46 muestra los perfiles de TPO con O₂ de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ después del TPR con H₂. En el perfil de Pd/Al aparece un pico de consumo de O₂ en el intervalo 200-670°C con un máximo alrededor de 400 °C, y un pico de desorción de O₂ a temperaturas superiores a 670 °C. De acuerdo a las referencias [33,157], el consumo de O₂ en el intervalo 200-700 °C se atribuye a la oxidación de los cristalitas de Pd (bulto) ya que la oxidación de los átomos de Pd superficiales se lleva a cabo a temperatura ambiente, mientras que el pico de desorción de alta temperatura corresponde a la liberación de O₂ por la descomposición de los cristalitas de PdO (bulto) [33,158]. El intervalo de temperaturas encontrado para la descomposición del PdO (bulto) coincide con el encontrado en los experimentos de DTA de las muestras (Fig. 4.43).

Todos los perfiles de TPO de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ presentan tanto el pico de consumo de O₂ de alta temperatura como el pico negativo atribuido a la desorción de O₂. La presencia de estas características de oxidación y desorción de O₂ son claramente vistas en el perfil del catalizador Pd/La (Fig. 4.47)

El consumo de oxígeno para la oxidación de los cristalitas de Pd (bulto) se presenta en la figura 4.48 como función de la concentración de lantana. La figura compara el consumo de O₂ obtenido en los perfiles de TPO después del TPR (curva A, llamada experimental), con el consumo de O₂ requerido para oxidar las especies de Pd de bulto estimado en los picos de reducción en 100 y 150 °C de los perfiles de TPR (curva B, llamada teórica). Hay un alto consumo de O₂ tanto teórico como experimental a bajas concentraciones de lantana con el máximo para el 6 % en peso. El alto consumo de O₂ a bajas concentraciones de lantana se correlaciona con la elevada concentración de especies de Pd de bulto presentes, como se observó en los perfiles de TPR. El menor consumo de O₂ en el catalizador Pd/Al, con respecto al requerido para oxidar los cristalitas de Pd (bulto) presentes, puede deberse a una oxidación incompleta, ya que la difusión del oxígeno hacia el seno de los cristalitas de Pd está limitada por la inevitable sinterización a altas

temperaturas [33,159]. Éste podría ser también el caso para los catalizadores con lantana, ya que, de la estimación del tamaño de partícula por SAXS (sec. 4.2.12) en el catalizador Pd/Al-La-15, se observa que no más del 25 % de las especies de Pd₃La tienen tamaños de partícula menores a 30 Å después de reducción a alta temperatura, por lo cual la mayoría de las partículas de Pd y/o Pd₃La han sinterizado para formar partículas cristalinas con tamaños alrededor de 130 Å. El aumento en la cantidad de cristalitas de Pd de bulto por sinterización se confirma también por el aumento en el consumo de H₂ en los picos de reducción en 100 y 150 °C de los perfiles de TPR después del ciclo TPR con H₂ → TPO con O₂ → TPR con H₂. La diferencia, sin embargo, entre el catalizador soportado en alúmina con los catalizadores soportados en los óxidos binarios, puede ser la adsorción de O₂ en las vacancias de oxígeno superficiales y de bulto presentes en la estructura de La₂O₃ [28,156,160,161].

Existen algunas diferencias en los perfiles de TPO de los catalizadores con bajos y altos contenidos de lantana. A bajas concentraciones (≤ 15 % en peso) los perfiles presentan un pico de desorción de O₂ de baja temperatura observado también en el catalizador Pd/Al (~115°C) y la aparición de un pico alrededor de 200 °C no presente en Pd/Al. Para altas concentraciones de lantana, ambos picos de desorción tienden a desaparecer con la concomitante aparición de un consumo de O₂ alrededor de 150 °C. Para el catalizador Pd/La (Fig. 4.47), hay dos picos de consumo de O₂ de baja temperatura en ca. 150 y 200 °C, lo cual corrobora que la interacción fuerte entre el Pd y La₂O₃ promueve la oxidación del Pd a bajas temperaturas.

La cantidad de O₂ desorbido a baja temperatura (~115 °C) se presenta en la Fig. 4.49A como función de la concentración de lantana. Se observa un máximo para concentraciones de lantana entre el 2 y 15 % en peso. A más altas concentraciones, se presenta un abatimiento en la cantidad de oxígeno desorbido a esta temperatura. Cabe mencionar que los picos de desorción a baja temperatura aparecen tanto en catalizadores calcinados como reducidos previo a los experimentos de TPO. Para el catalizador Pd/Al, el pico de desorción en ca. 115 °C está dentro del intervalo de temperaturas reportado [162] para la desorción de aniones O₂⁻ superficiales desde Pd/Al₂O₃.

Por otra parte, el pico de desorción de O₂ alrededor de 200 °C aparece únicamente en los catalizadores que contienen La₂O₃. Por lo cual, esta característica debe ser atribuida

a la participación directa de La_2O_3 . Las cantidades de O_2 desorbido a esta temperatura se presentan en la figura 4.49B; la máxima cantidad se observa para el 15 % en peso de La_2O_3 , mientras que no hay O_2 desorbido para el 50 % en peso de La_2O_3 .

Un pico de desorción de O_2 a una temperatura similar (~ 250 °C) fue observado en experimentos de TPD de O_2 en óxidos mixtos de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ [163]. En ese trabajo, se encontró un aumento en la intensidad de los picos de desorción de O_2 con la concentración de La_2O_3 . Este pico fue atribuido a la desorción de especies (aniones O_2^-) enclavadas en las vacancias de oxígeno superficiales presentes en los óxidos mixtos y que son formadas durante el pretratamiento con oxígeno [163,164]. A este respecto, algunos autores han sugerido la factibilidad de formación de especies superóxidas (iones O_2^-) sobre la superficie de La_2O_3 y de óxidos mixtos en condiciones de pretratamiento con oxígeno, siendo estables a 200 °C y requiriendo 30 min de evacuación a esta temperatura para su eliminación completa [163,164]. Esta temperatura coincide con la temperatura de desorción de O_2 observado en los perfiles de TPO de los catalizadores Pd/Al-La del presente trabajo

La presencia de vacancias de oxígeno en la red de La_2O_3 ha sido discutida por varios autores [165,166]. Algunos trabajos de simulación y modelamiento revelan que la red del óxido presenta defectos de Frenkel consistiendo de vacancias de oxígeno e intersticios [156,160]. Estas vacancias de oxígeno podrían ser responsables de la transformación del O_2 adsorbido a diferentes especies de oxígeno sobre la superficie [161,167,168]. La difusión fácil del oxígeno a través del bulto de La_2O_3 , asociada con un mecanismo de vacancias entre capas, ha sido sugerida y verificada experimentalmente [28,169]. Además, de acuerdo a Borchert y Baerns [170], la movilidad del oxígeno en la red depende de la concentración de vacancias, la cual depende a su vez de la concentración de La_2O_3 en los óxidos $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [171]. A este respecto, Vannice *et al.* [171] encuentran evidencia para la presencia de vacancias de oxígeno localizadas tanto en la superficie como en el bulto para el 40 % en peso de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Por otra parte, el consumo de O_2 a baja temperatura (~ 150 °C) que aparece para altas concentraciones de lantana se correlaciona con una elevada concentración de especies de Pd interaccionando con el La_2O_3 en el complejo superficial, como se concluyó en el

análisis de los perfiles de TPR. Por lo cual, se puede inferir que la interacción fuerte entre el Pd y La_2O_3 promueve la oxidación del Pd a bajas temperaturas.

El abatimiento en la desorción de oxígeno a bajas temperaturas con la concomitante aparición de una característica de consumo de O_2 alrededor de $150\text{ }^\circ\text{C}$, en los perfiles de TPO de los catalizadores con alta concentración de lantana, podría atribuirse a la alta concentración de vacancias presentes en la red de La_2O_3 , que podrían adsorber O_2 posiblemente por migración desde las especies PdO_x a través de la interfase $\text{PdO}_x\text{-La}_2\text{O}_3$, tal y como lo sugiere Ciuparu *et al.* [172] para Pd/ ZrO_2 . Aplicando el modelo de Ciuparu *et al.* a nuestro sistema, se podrían establecer dos procesos competitivos: (i) adsorción de oxígeno (aniones O_2^-) a través de la interfase $\text{PdO}_x\text{-La}_2\text{O}_3$ para rellenar las vacancias de oxígeno superficiales, con migración hacia el bulto de La_2O_3 y (ii) desorción de las especies (aniones O_2^-) superficiales liberando las vacancias.

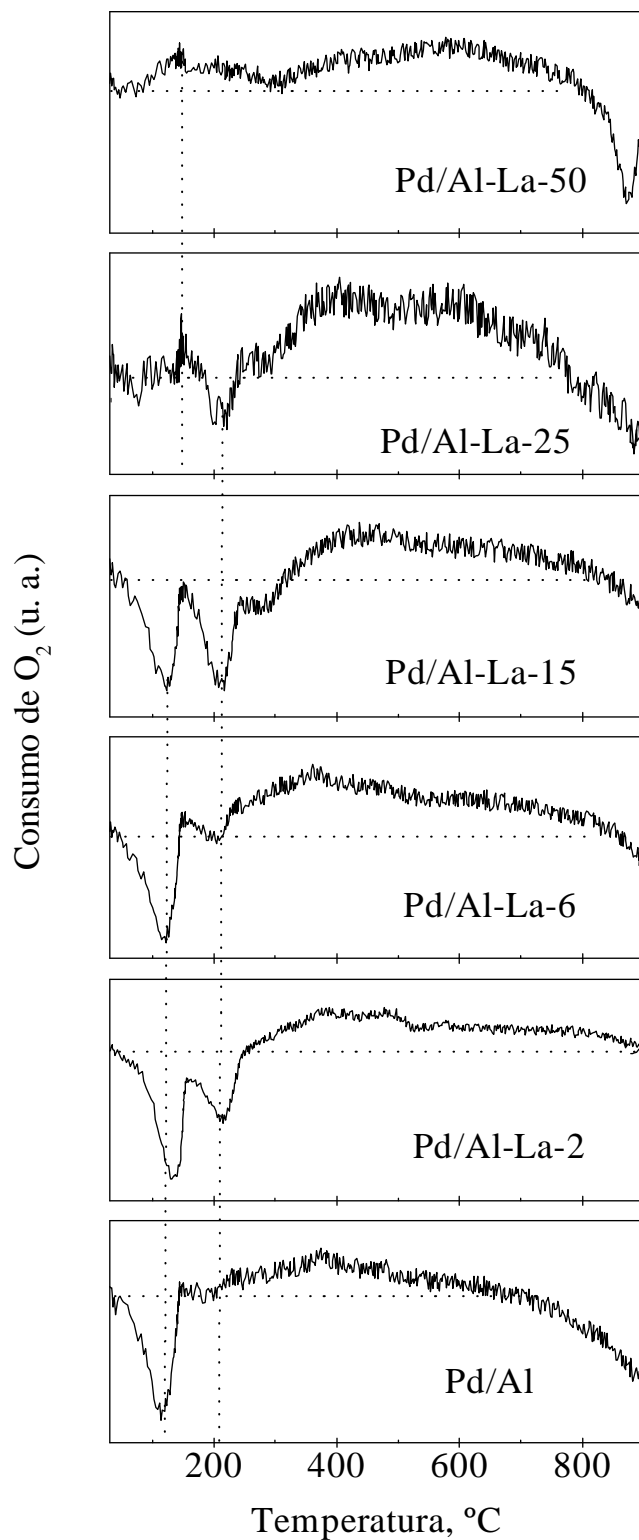


Fig. 4.46 Perfiles de TPO de Pd/Al₂O₃-La₂O₃ después de TPR con H₂.

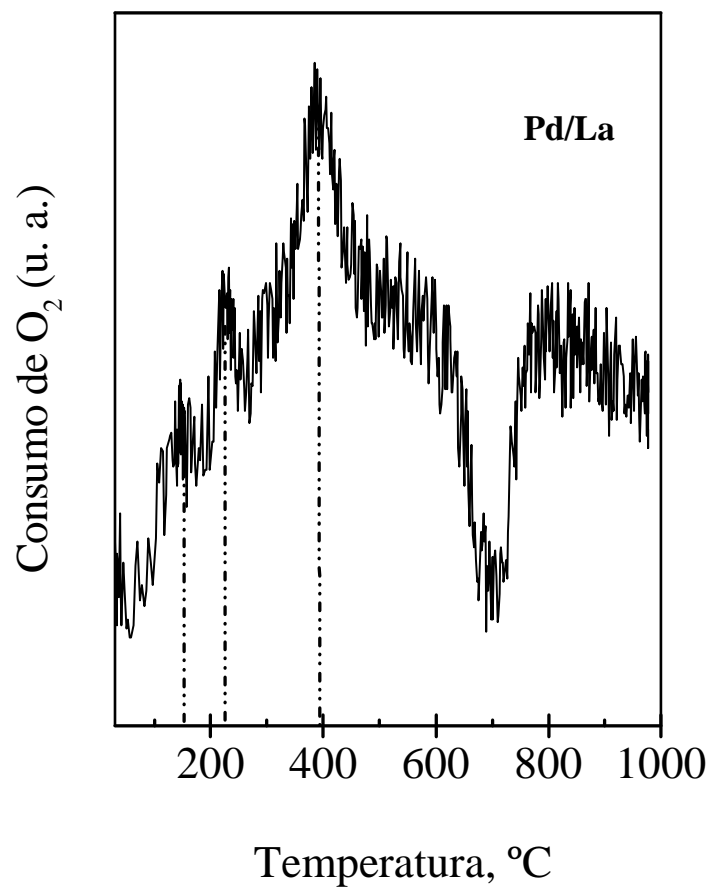


Fig. 4.47 Perfil de TPO del catalizador Pd/La₂O₃ después de TPR con H₂.

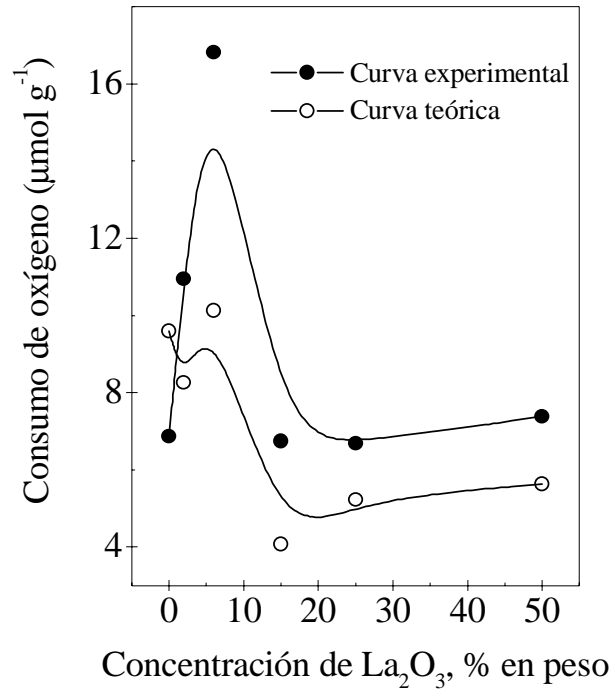


Fig. 4.48 Consumo de O_2 en función de la concentración de La_2O_3 para los picos en el intervalo 200-700 °C de los perfiles de TPO de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$.

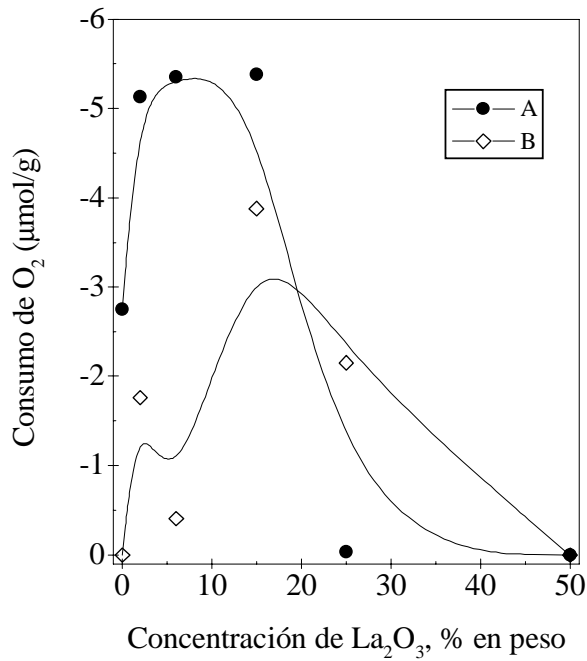


Fig. 4.49 Consumo de O_2 en función de la concentración de La_2O_3 para los picos en (A) 150 °C y (B) 200°C de los perfiles de TPO de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$.

4.5 Propiedades de Desorción

4.5.1 Desorción a temperatura programada de NO sobre Pd/Al₂O₃-La₂O₃

La Fig. 4.50 muestra los perfiles de desorción a temperatura programada de NO (TPD de NO) de los catalizadores Pd/Al, Pd/Al-La-50 y Pd/La respectivamente. Los perfiles muestran picos de desorción de baja, intermedia y alta temperatura sugiriendo que hay al menos tres procesos de desorción para las especies NO previamente adsorbidas.

El perfil TPD de Pd/Al muestra un hombro alrededor de 150 °C y un pico centrado en 220 °C; también presenta un pico pequeño de desorción en el intervalo 350-370 °C y otro pico de desorción bien definido en el intervalo 400-500 °C.

Los picos de desorción de NO de baja temperatura en el catalizador Pd/Al son consistentes con la desorción de NO molecular desde las partículas de Pd grandes ($> 50 \text{ \AA}$), tal y como se ha reportado para catalizadores modelo Pd/ α -Al₂O₃ [38] y monocristales de Pd(110) [173,174].

La desorción molecular de NO desde Pd/Al a esta temperatura se corrobora por medio de experimentos de TPD de NO con espectrometría de masas (MS-TPD) (Fig. 4.51). El espectro MS-TPD de NO del catalizador Pd/Al muestra que la desorción de NO ocurre molecularmente en cada uno de los procesos de desorción de baja, intermedia y alta temperatura (línea color negra), con una pequeña fracción de desorción de los productos de disociación, N₂, N₂O y O₂ líneas azul, roja y verde, respectivamente.

Por otra parte, el pico pequeño de desorción de NO observado a temperaturas intermedias (300-370 °C) en el catalizador Pd/Al podría atribuirse a la desorción de NO desde las partículas de Pd pequeñas ($< 50 \text{ \AA}$), tal y como lo sugieren Cordatos *et al.* [38] para catalizadores Pd/ α -Al₂O₃. De acuerdo a estos autores, la desorción de NO desde las partículas de Pd pequeñas en Pd/ α -Al₂O₃ ocurre disociativamente en el intervalo (277-427 °C). Además, el pico de desorción de NO de alta temperatura (400-500 °C) en el catalizador Pd/Al, está incluido en el intervalo 310-610 °C reportado para la desorción de NO desde la γ -Al₂O₃ [30].

El perfil TPD del catalizador Pd/Al-La-50 (Fig. 4.50) muestra también picos de desorción de baja (100-250 °C), intermedia (~ 250-400 °C) y alta temperatura (450-650 °C).

Sin embargo, los picos de desorción de baja e intermedia temperatura están desplazados por aproximadamente 30-40 °C hacia menor temperatura con respecto a los correspondientes del catalizador Pd/Al. En contraste, el pico de alta temperatura está desplazado por cerca de 70 °C hacia mayor temperatura con respecto al correspondiente de Pd/Al, siendo similar al reportado para la desorción de NO desde 40% La₂O₃/Al₂O₃ [30]. Estas observaciones sugieren que la presencia de lantana en los catalizadores de Pd desestabiliza el enlace de NO dada la adsorción.

La desestabilización del enlace de NO con la adición de lantana se corrobora mediante MS-TPD de NO del catalizador Pd/Al-La-50 (Fig. 4.51). El MS-TPD de NO muestra el corrimiento en los picos de desorción de NO y el incremento en la desorción de productos de la disociación de NO con respecto a los correspondientes del catalizador Pd/Al. En el MS-TPD se observan máximos en la desorción de O₂, N₂ y N₂O a temperaturas más bajas que 250 °C (líneas verde, azul y roja respectivamente), mientras que el N₂O es el producto principal de disociación a temperaturas mayores. Estos resultados sugieren que la interacción Pd-La₂O₃ en los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ incrementan la adsorción disociativa de NO, principalmente a bajas temperaturas.

Para el catalizador Pd/La (Fig. 4.50), el perfil presenta un hombro alrededor de 220 °C, un pico en el intervalo 250-400 °C, y dos picos de alta temperatura alrededor de 550 y 650 °C, respectivamente. Los picos de desorción en el intervalo 250-400 °C y 550 °C son similares a los reportados para la desorción de NO desde La₂O₃ [161]. De acuerdo a Vannice *et al.* [161], la desorción de NO a 550 °C, es concomitante con la desorción de O₂ quimisorbido en la red del La₂O₃.

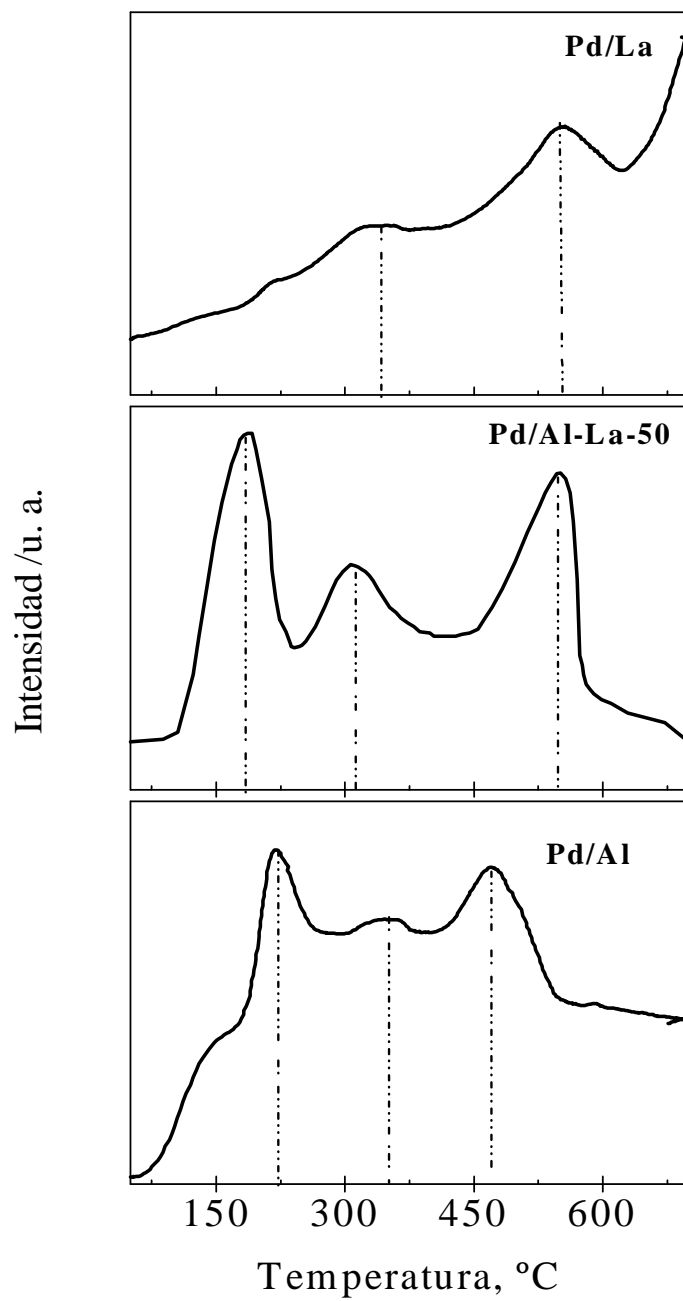


Fig. 4.50 TPD de NO sobre catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ reducidos en H₂ a 400 °C por 1h.

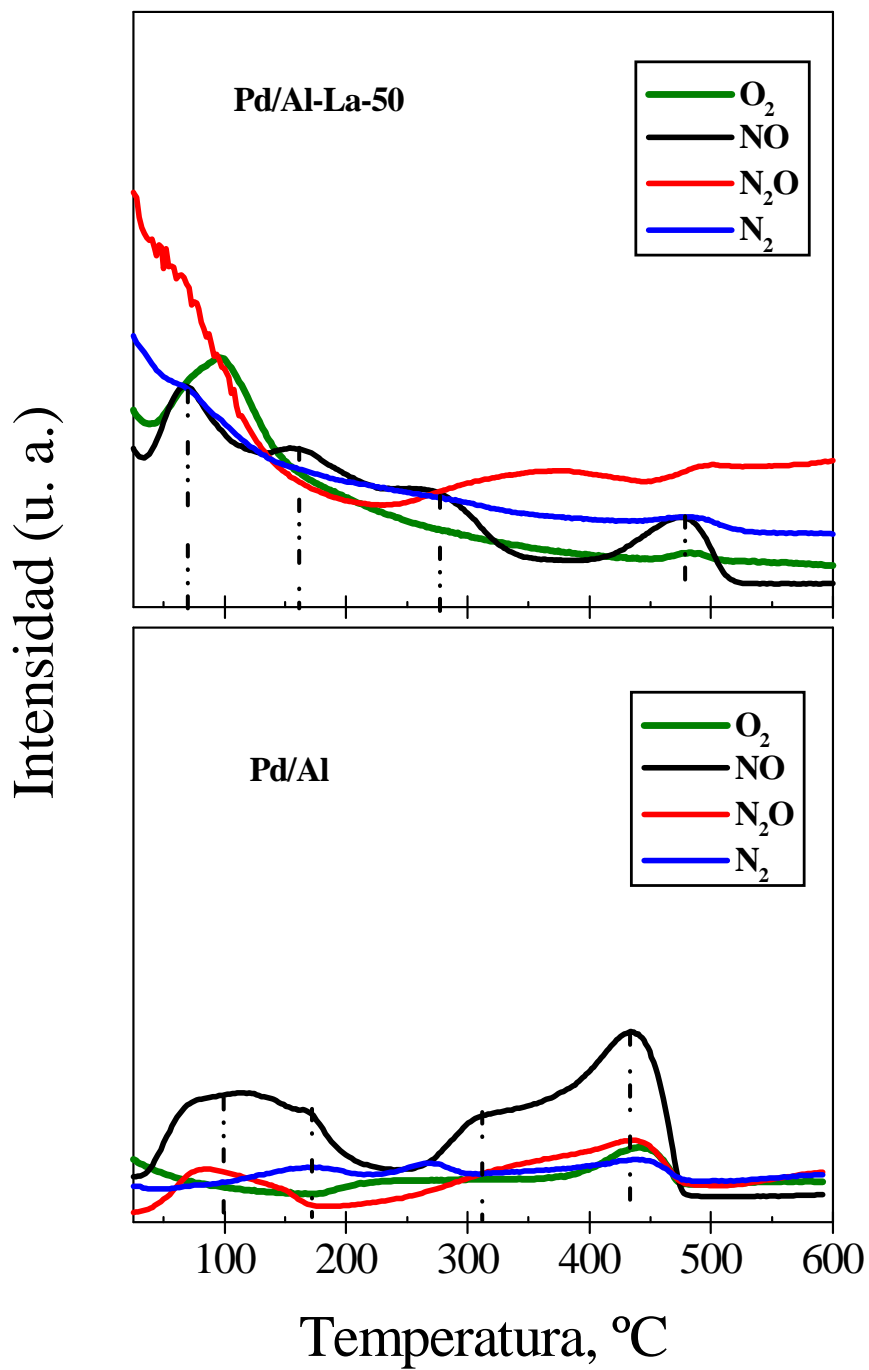


Fig. 4.51 TPD de NO con espectrometría de masas de los catalizadores Pd/Al₂O₃ y Pd/Al-La-50, reducidos en H₂ a 400°C por 1h.

4.6 Actividad catalítica en la reducción de NO con H₂

4.6.1 Actividad catalítica sobre los óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃

Los experimentos de actividad catalítica en la reducción de NO con H₂ de los óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃ se presentan en la figura 4.52. El soporte de γ -Al₂O₃ convierte a NO a temperaturas superiores a 500 °C, lo cual concuerda con los resultados de Vannice *et al.* [30].

El óxido de lantano es más activo que γ -Al₂O₃ y el encendido de la reacción se observa a 300 °C. Esta temperatura es próxima a la reportada (~350 °C) para la descomposición de NO a N₂ y O₂ sobre óxidos de tierras raras [175,176].

En los óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃, la temperatura de encendido se registra a 250 °C, siendo Al-La-6 y Al-La-50 los más activos (86-88 % de conversión a 400 °C). No hay una correlación directa de la actividad catalítica con el área superficial específica ya que todos los óxidos binarios tienen alta actividad. Sin embargo, parece ser que la actividad depende de la dispersión de La₂O₃ en los materiales y del grado de interacción con la alúmina. Tal afirmación se deduce de la observación de que La₂O₃ se encuentra altamente disperso en la alúmina, y los materiales se caracterizan por la presencia de enlaces de óxidos mixtos La-O-Al y de las fases perovskita (LaAlO₃) y β -alúmina de lantano (LaAl₁₁O₁₈) (secciones 4.2.3,4.2.4 y 4.2.6.2). Por otra parte, la interacción de La₂O₃ y la alúmina es evidente en los espectros de absorción UV-Vis, en los cuales se observa una banda de absorción intensa a 2920 Å (sección 4.2.8, Fig. 4.28) para los óxidos binarios Al-La-6, Al-La-15 y Al-La-50, atribuida a especies formadas por la interacción de los cationes La³⁺ y la alúmina.

Por lo tanto, las diferencias estructurales en los óxidos binarios, i.e., la alta dispersión del La₂O₃ en la alúmina, así como la presencia de las fases LaAlO₃ y LaAl₁₁O₁₈ podrían ser responsables de la actividad catalítica observada en los óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃.

Sobre este aspecto, algunos autores han propuesto que tanto la descomposición de NO sobre La₂O₃ [28,161,169], como la reducción selectiva de NO sobre La₂O₃/Al₂O₃ [30,171] ocurre por la adsorción de NO sobre sitios de vacancias de oxígeno superficiales

localizadas en la red de La_2O_3 . De acuerdo a los mismos autores [30,171], la formación de vacancias en $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ tiene lugar durante el pretratamiento de los óxidos, mientras que su densidad es función de la concentración de La_2O_3 en el material.

Con base en ese modelo, la concentración de vacancias de oxígeno en los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ se incrementaría con la concentración de La_2O_3 en el material, por lo cual, Al-La-50 debería ser el óxido binario más activo. La estructura de este óxido es diferente, puesto que además de la presencia de enlaces del La_2O_3 (La-O), óxidos mixtos (La-O-Al) y compuestos tipo perovskita (Al-O-La-Al) encontrados en los óxidos con menor concentración de lantana, aparecen enlaces del tipo Al-O-La-Al-Al-Al (sección 4.2.6.2) posiblemente correspondientes a la fase $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$. Al respecto, se conoce que las propiedades superficiales, y por lo tanto el comportamiento catalítico, de las perovskitas se relacionan con la presencia de cationes en estados de oxidación y coordinaciones no usuales y a la no estequiometría de los compuestos originada por la presencia de vacancias de anión [177]. Más aún, con base en el modelo de Winter [178], las vacancias de anión presentes en las fases La_2O_3 , LaAlO_3 y $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$, serían responsables de la disociación del NO y del comportamiento observado en la actividad catalítica.

Por otra parte, la Fig. 4.53 muestra el % de selectividad en función de la temperatura para los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. El producto principal es NH_3 (35-75%) a cualquier temperatura de reacción para todos los óxidos incluyendo a los óxidos simples. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no produce N_2 a temperaturas menores a 600 °C y la selectividad a N_2O a temperaturas en el intervalo 500-700 °C es pequeña. Con La_2O_3 se observa un aumento lineal en la selectividad a N_2 a temperaturas mayores a 300 °C hasta lograr un máximo (~45%) a 700 °C. Si bien los óxidos binarios presentan actividad considerable, la selectividad a N_2 es baja (~30%) y NH_3 es el producto principal de la reacción.

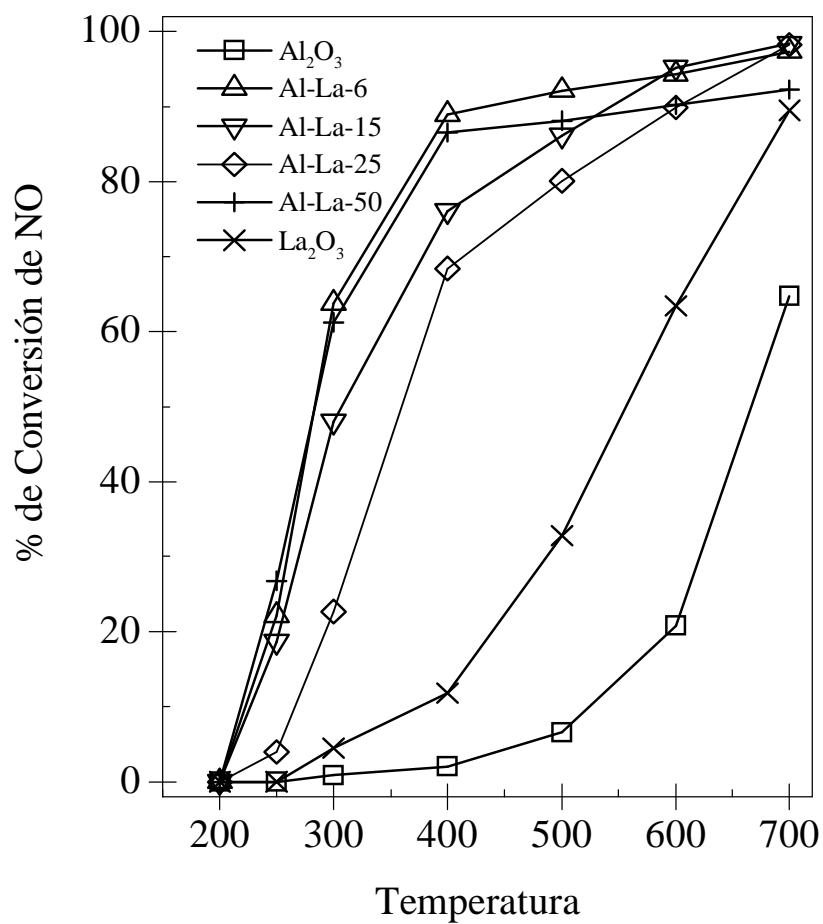


Fig. 4.52 % de Conversión de NO en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂ = 0.5) sobre óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃.

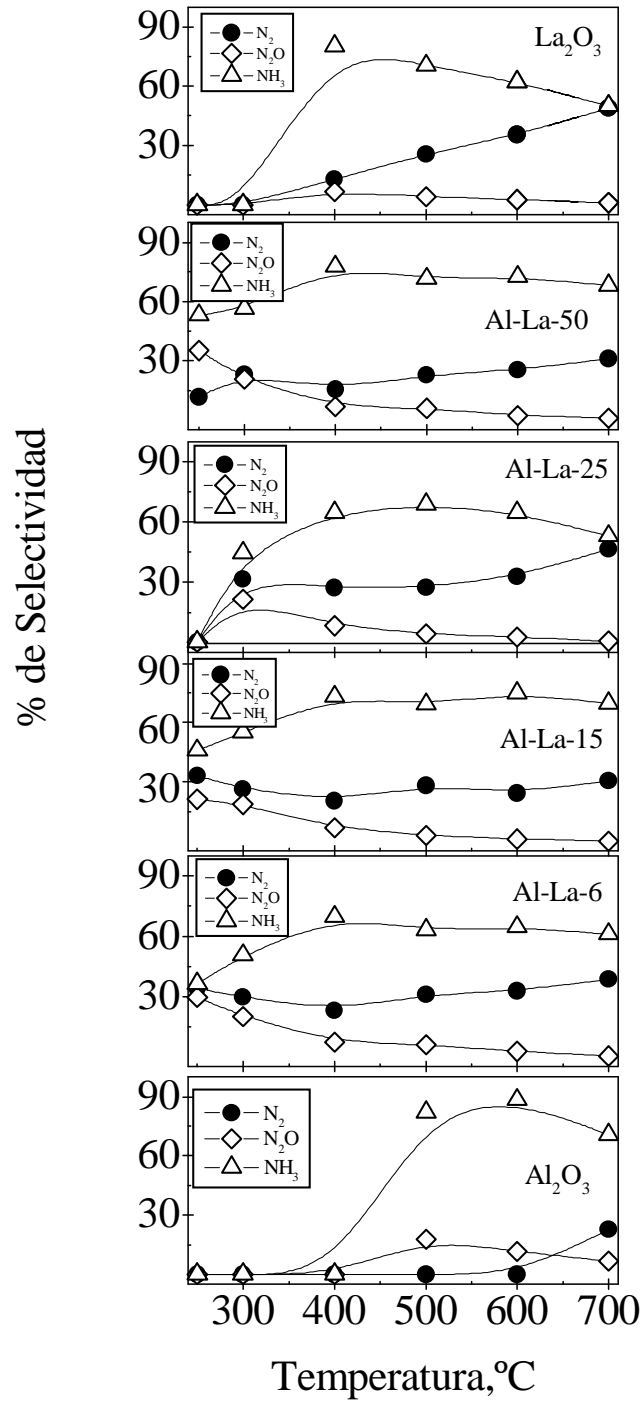


Fig. 4.53 % de Selectividad como función de la temperatura en la reducción de NO con H_2 ($\text{NO}/\text{H}_2 = 0.5$) sobre los óxidos binarios Al_2O_3 - La_2O_3 .

4.6.2 Actividad catalítica sobre catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃

La Fig. 4.54 muestra el % de conversión de NO en función de la temperatura, en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂ = 0.5) para todos los catalizadores calcinados a 650 °C. El catalizador más activo es Pd/La, seguido por Pd/Al-La-15, Pd/Al, Pd/Al-La-6, Pd/Al-La-2, Pd/Al-La-25 y Pd/Al-La-50 en ese orden. Pd/La y Pd/Al-La-15 alcanzan la máxima conversión de NO (100%) a 150 °C. A esta temperatura, Pd/Al convierte más del 95 % del NO, mientras que Pd/Al-La-2 y Pd/Al-La-6 alcanzan la máxima conversión de NO (> 97 %) a 200 °C. Los catalizadores Pd/Al-La-25 y Pd/Al-La-50 son los menos activos; a 200 °C la conversión de NO para estos catalizadores es aproximadamente 92 y 80 % respectivamente, mientras que la máxima conversión de NO se obtiene a temperaturas superiores a 500 °C.

El catalizador más activo después de Pd/La, es Pd/Al-La-15, el cual tiene la máxima área superficial específica (Fig. 4.1) , si bien el catalizador Pd/La es de muy escasa área superficial específica. De la misma forma, los catalizadores Pd/Al, Pd/Al-La-2 y Pd/Al-La-6 tienen alta área superficial específica y tienen alta actividad catalítica. En contraste, los catalizadores Pd/Al-25 y Pd/Al-La-50 son de baja área superficial específica y son los menos activos. Sin embargo, parece ser que no hay una correlación directa entre actividad y área superficial específica, puesto que tanto Pd/La y Pd/Al tienen alta actividad catalítica. Esto sugiere que, otras características fisicoquímicas pueden influir en la actividad catalítica de los catalizadores Pd/Al-La en la reducción de NO con H₂.

Por otra parte, la Fig. 4.55 muestra el % de selectividad en la reducción de NO con H₂ de los catalizadores calcinados a 650 °C. Los catalizadores Pd/Al y Pd/Al-La-2 presentan escasa selectividad a N₂, siendo NH₃ el producto principal. Un incremento moderado en la selectividad a N₂ se observa en el catalizador Pd/Al-La-6. Sin embargo, en para concentraciones de lantana ≥ 15 % en peso hay un aumento en la selectividad a N₂ a temperaturas ≤ 300 °C, con el máximo (~ 75%) a 200 °C. A temperaturas más altas, la selectividad a N₂ disminuye a cerca de 15-30 %. La formación de NH₃ sigue un comportamiento opuesto, i.e. la selectividad a NH₃ se incrementa con la temperatura, i.e. 60-80% a temperaturas más altas que 300 °C. Para todos los catalizadores, la selectividad a

N₂O es alta al inicio de la reacción y disminuye con el aumento en la temperatura; a temperaturas ≥ 300 °C no hay formación de N₂O.

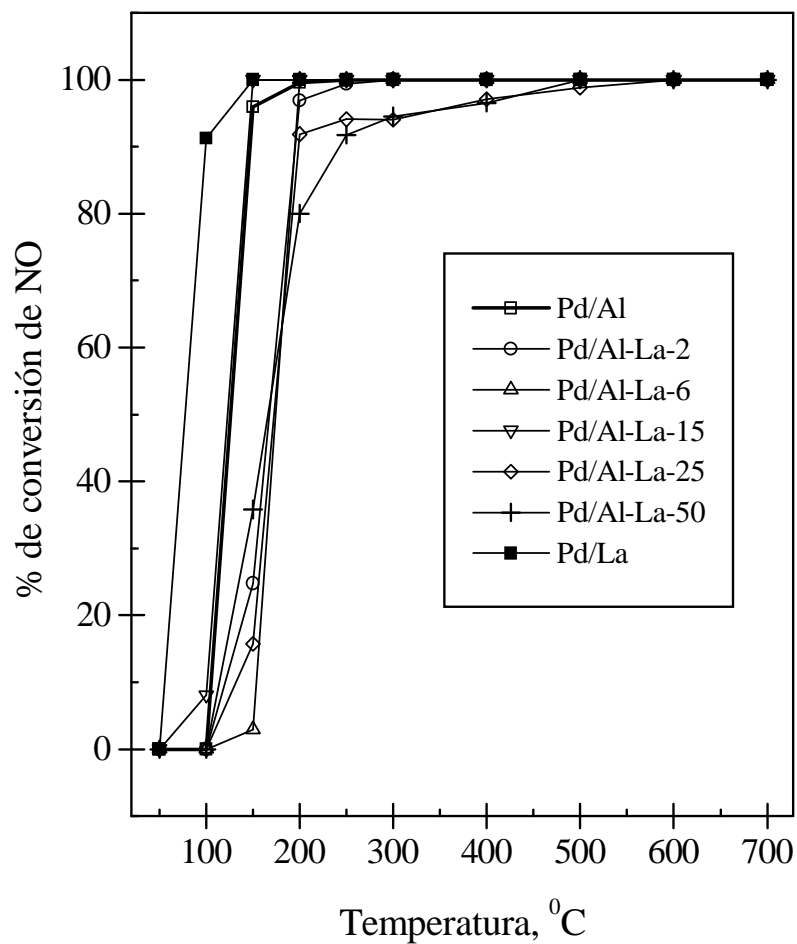


Fig. 4.54 % de Conversión de NO en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂ = 0.5) sobre catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃, después de calcinación a 650 °C y reducción en H₂ a 400 °C por 1h.

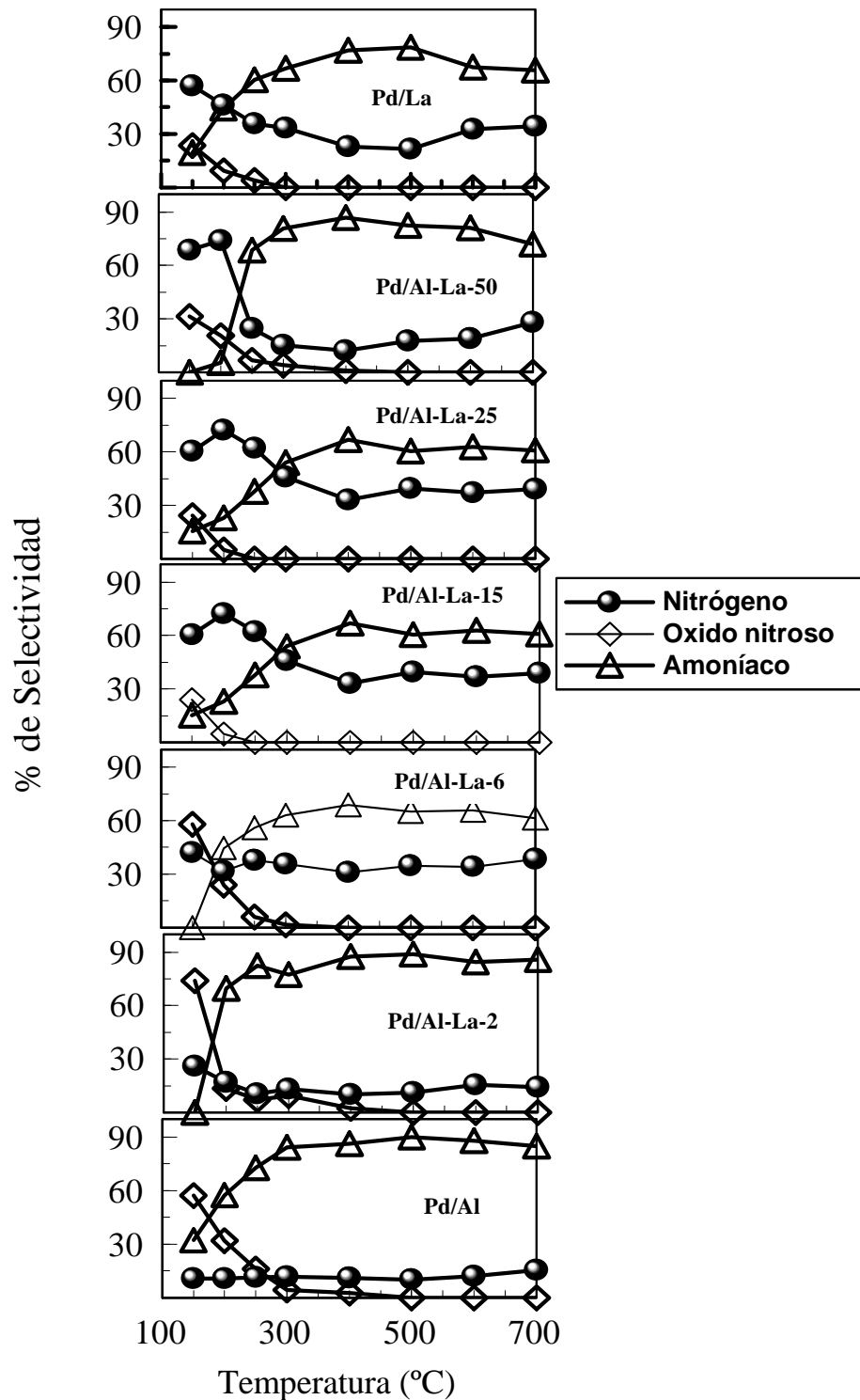


Fig. 4.55 % de selectividad en función de la temperatura en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂ = 0.5) sobre catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃, después de calcinación a 650 °C por 3h, seguido por reducción en H₂ a 400 °C por 1h.

Por otra parte, la Fig. 4.56A,B muestra la conversión de NO ($\text{NO}/\text{H}_2 = 0.5$) de los catalizadores Pd/Al-La-6 y Pd/Al-La-15 sometidos a una segunda calcinación a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h. Se puede observar que la recalculación de las muestras tiene un efecto sobre la actividad catalítica, i.e. el catalizador Pd/Al-La-6 mejoró su actividad catalítica. Cuando los mismos catalizadores son reducidos en hidrógeno a alta temperatura ($800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h), la actividad catalítica se mejora y la máxima conversión de NO ($> 97\%$) se observa a $150\text{ }^\circ\text{C}$ (Figs. 4.56C,D).

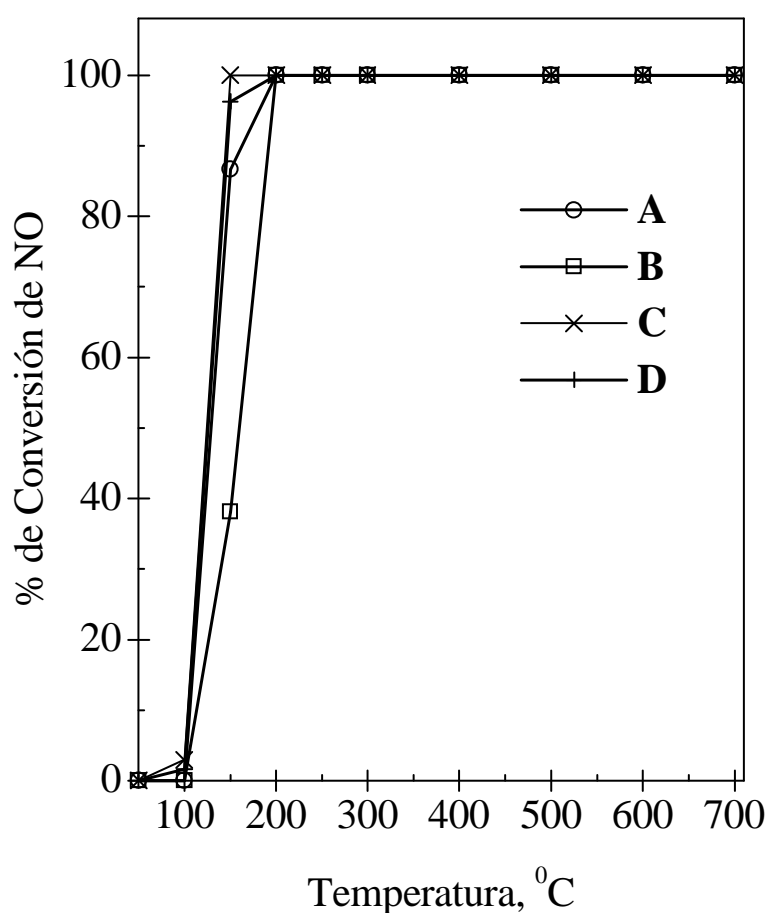


Fig. 4.56 % de Conversión de NO en la reducción de NO con H_2 ($\text{NO}/\text{H}_2 = 0.5$) sobre catalizadores de Pd/Al₂O₃-La₂O₃, después de recalculación a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h y reducción en H_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h: (A) Pd/Al-La-6, (B) Pd/Al-La-15; y después de calcinación a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h, seguido por pretratamiento en H_2 a alta temperatura ($800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h): (C) Pd/Al-La-6, (D) Pd/Al-La-15.

El efecto de la recalcinación de las muestras sobre la actividad catalítica se presenta en la Fig. 4.57. La gráfica muestra el % de conversión de NO ($\text{NO}/\text{H}_2 = 0.5$) de los catalizadores sometidos a una segunda calcinación a 650 °C por 3h previo a la medición de la actividad catalítica.

Se puede observar algunas diferencias en la actividad cuando se comparan las actividades de los catalizadores calcinados y recalcinados (Figs. 4.55 y 4.57). En los catalizadores calcinados, la mayoría de los catalizadores alcanzan la máxima conversión (> 97%) a temperaturas > 150 °C, siendo Pd/Al-25 y Pd/Al-La-50 los menos activos. Mientras que, en los catalizadores sometidos a una segunda calcinación (Fig. 4.57), la mayoría alcanza el 100 % de conversión de NO a temperaturas ≤ 150 °C. Puesto que los catalizadores fueron reducidos insitu en hidrógeno a 400 °C por 1h previo a la medición de la actividad catalítica, entonces, tanto las especies de PdO de bulto como las especies del PdOx interaccionando con el La_2O_3 en el complejo superficial deben estar reducidas, ya que el complejo superficial reduce en el intervalo de 360-450 °C, como mostrado en los perfiles de TPR (Fig. 4.41)

En este sentido, Niemantsverdriet [179] ha señalado que la capacidad del Pd metálico para disociar el NO adsorbido se origina desde el estrechamiento de la banda - "d" de los átomos de Pd superficiales. Por lo cual, se puede inferir que las partículas de Pd superficiales interaccionando fuertemente con el soporte en el complejo superficial, podrían incrementar la actividad. Esta interpretación es soportada por el hecho de que cuando los catalizadores son sometidos a una segunda calcinación un pico de reducción aparece en el intervalo de 360-450 °C en sus perfiles de TPR, el cual es atribuido a la reducción de especies de Pd superficiales interaccionando fuertemente con el soporte.

En resumen, la actividad de los catalizadores debe ser correlacionada con las especies de Pd que reducen tanto a baja como a alta temperatura. Esta afirmación es válida, ya que las muestras fueron pretratadas en hidrógeno a 400 °C previo a los experimentos de reacción, y a esta temperatura se supone que el total del PdO es ya reducido tal y como se demuestra por el cálculo del consumo de H_2 en sus perfiles de TPR (Fig. 4.41, tabla 4.5).

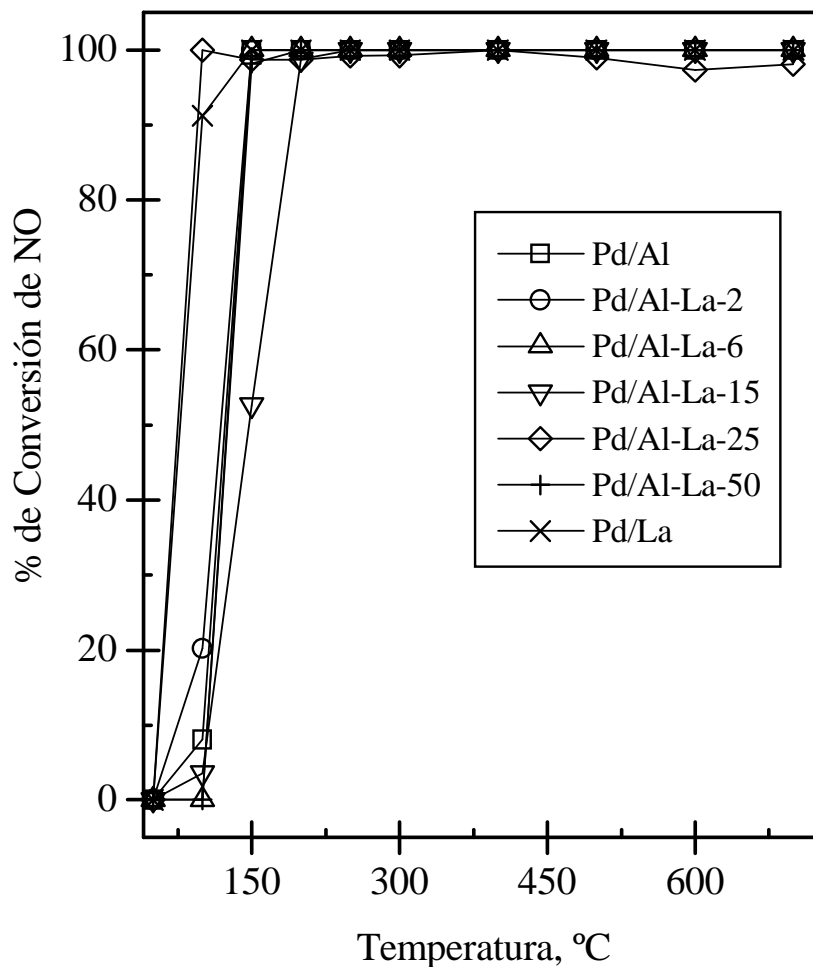


Fig. 4.57 % de Conversión de NO en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂ = 0.5) sobre catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃, después de recalcinación a 650 °C por 3h, y reducción en H₂ a 400 °C por 1h.

La selectividad de los catalizadores recalcinados (NO/H₂ = 0.5) se presenta en la Fig. 4.58. En la mayoría de los catalizadores recalcinados conteniendo lantano, se observa un aumento en la selectividad a N₂ (40-75%) a bajas temperaturas (≤ 250 °C). El efecto de la concentración de lantano sobre la selectividad a N₂ a bajas temperaturas, se presenta más

claramente en la gráfica del % de selectividad en función de la concentración de lantana de la Fig. 4.59. A bajas temperaturas, la selectividad a N_2 se incrementa con la concentración de lantana, siendo los catalizadores Pd/Al-La-25 y Pd/Al-La-50 los más selectivos (68-75%). La selectividad a N_2 a bajas temperaturas se correlaciona muy bien con el grado de interacción entre el Pd y La_2O_3 formando el complejo superficial. Para altas concentraciones de La_2O_3 , donde se observa la selectividad máxima a N_2 , hay una gran cantidad de especies de Pd (60-70%) interaccionando con el La_2O_3 en el complejo superficial formado (Fig. 4.41, tabla 4.5). La interacción fuerte entre el Pd y La_2O_3 podría favorecer la adsorción disociativa del NO por la creación de nuevos sitios de adsorción en la interfase Pd- La_2O_3 . La disociación de NO a bajas temperaturas como resultado de la interacción entre el Pd y La_2O_3 del soporte se corrobora mediante experimentos de TPD de NO con espectrometría de masas (MS-TPD de NO) (Fig. 4.51), en donde se observa que la lantana desestabiliza el enlace de NO facilitando su disociación principalmente a bajas temperaturas.

Se conoce muy bien que sobre monocristales de Pd y catalizadores de Pd soportados, la formación de N_2 está limitada por la velocidad de disociación del NO y que la descomposición del NO es altamente sensible a la estructura [38,79,80]. Por ejemplo, Cordatos *et al.* [38] encontró en catalizadores de Pd/ α - Al_2O_3 que las partículas de Pd pequeñas son más reactivas para la disociación de NO que las partículas grandes, y que la formación de N_2 como el producto principal ocurre a temperaturas superiores a 327 °C. En contraste, en los catalizadores de Pd/Al-La preparados por sol-gel del presente trabajo, se obtiene alta selectividad a N_2 a temperaturas menores que 250 °C.

Por otra parte, se observa una disminución en la selectividad a N_2 (30-40 %) con el concomitante aumento en la selectividad a NH_3 a temperaturas mayores que 250 °C. Niuwenhuys *et al.* [180], en su trabajo sobre la reacción de NO- H_2 con monocristales de Pd(111), sugirió que la formación de N_2 y NH_3 son procesos competitivos en el intervalo de temperaturas 227-427 °C para bajas relaciones molares de NO/ H_2 , i.e. similares al NO/ H_2 = 0.5 del presente trabajo. Estos autores sugirieron que tanto la temperatura como la abundancia de sitios vacantes promueven la difusión de hidrógeno atómico dentro del bulto del Pd y que esta clase de especie de hidrógeno es preferida sobre el hidrógeno adsorbido para la formación de NH_3 . Se puede concluir que el incremento en la selectividad a NH_3 es

el resultado de este proceso. Sin embargo, se conoce muy bien que la interacción fuerte entre el Pd y La elimina la absorción de H₂ en el bulto del Pd [83,135]. Por lo tanto, la formación de NH₃ cuando la relación molar de NO/H₂ = 0.5 más bien se debe a la adsorción competitiva entre el NO y H₂ conduciendo a una población más grande de hidrógeno adsorbido, tal y como lo sugieren algunos autores para sistemas de Pt [181,182]. La consecuencia es que cuando el recubrimiento de NO es bajo, los átomos de N disociados rápidamente reaccionan con el hidrógeno en exceso para formar NH₃.

La formación de N₂O es importante únicamente a bajas concentraciones de lantana y bajas temperaturas. A 150 °C, el catalizador Pd/Al es el más selectivo (~ 80 %) a N₂O. Para todos los catalizadores, la selectividad a N₂O disminuye con la temperatura y a temperaturas ≥ 250 °C no se observa ya la formación de este compuesto. La alta selectividad a N₂O a baja concentración de lantana se correlaciona con una baja interacción entre las especies de Pd y el soporte como concluido desde sus perfiles de TPR (Fig. 4.41 y tabla 4.5), ya que a estas concentraciones de lantana, el paladio se encuentra en su mayor parte como especies de bulto. Este resultado está en buen acuerdo con el trabajo de Cordatos *et al.* [38] quienes encuentran que sobre catalizadores de Pd/α-Al₂O₃, las partículas de Pd grandes son más selectivas que las partículas pequeñas para la formación de N₂O. Además, la alta selectividad a N₂O a bajas temperaturas para los catalizadores con baja concentración de lantana está en buen acuerdo también con los resultados reportados por Ohno *et al.* [174] sobre la descomposición de NO en monocristales de Pd(110). Estos autores sugirieron que sobre la superficie de Pd(110) los átomos de N disociados reaccionan rápidamente con el NO adsorbido para producir moléculas de N₂O alrededor de 227 °C.

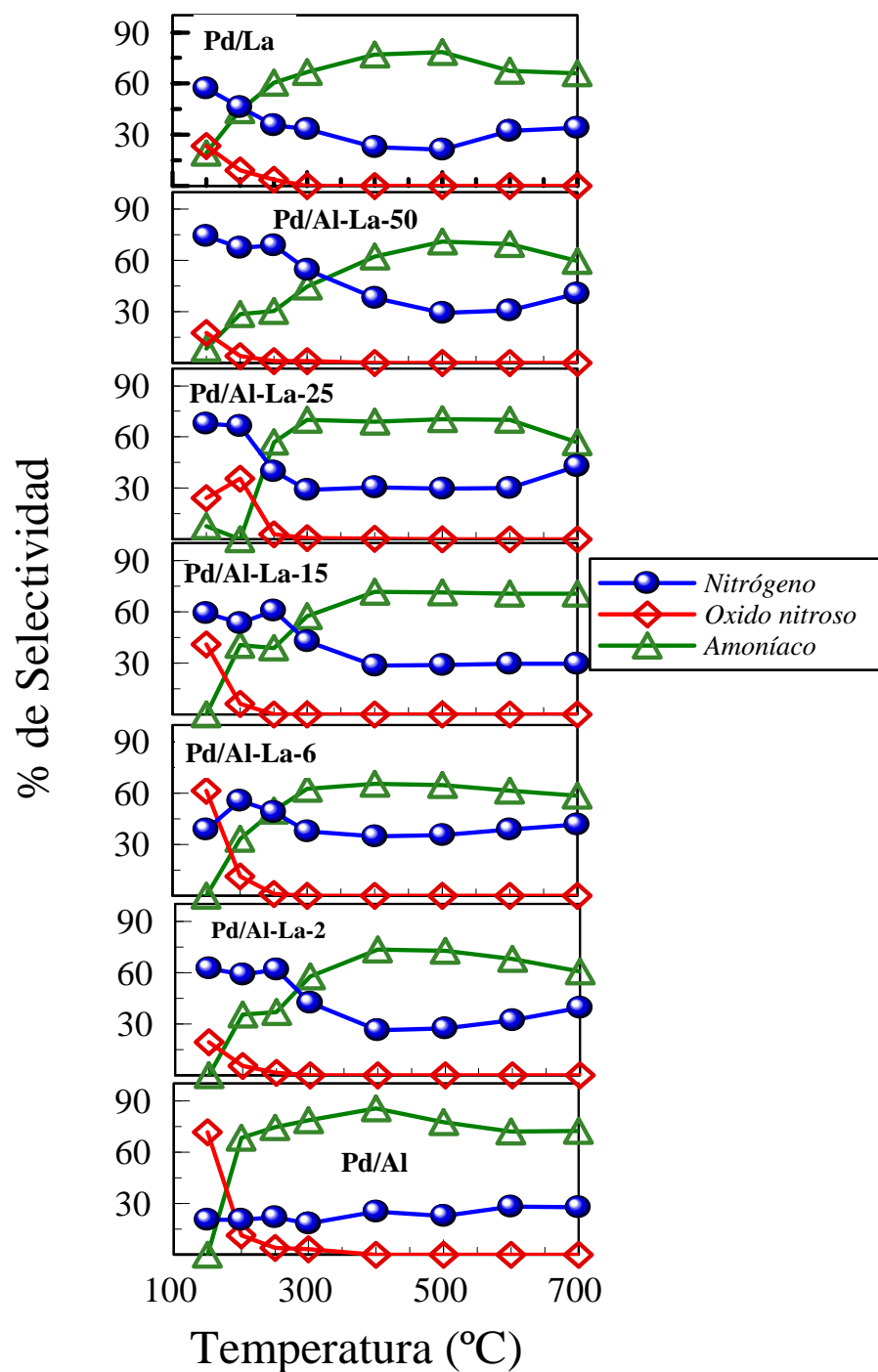


Fig. 4.58 % de Selectividad en función de la temperatura, en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂ = 0.5) sobre catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ después de recalcinación a 650 °C por 3h, seguido por reducción en hidrógeno a 400 °C por 1h.

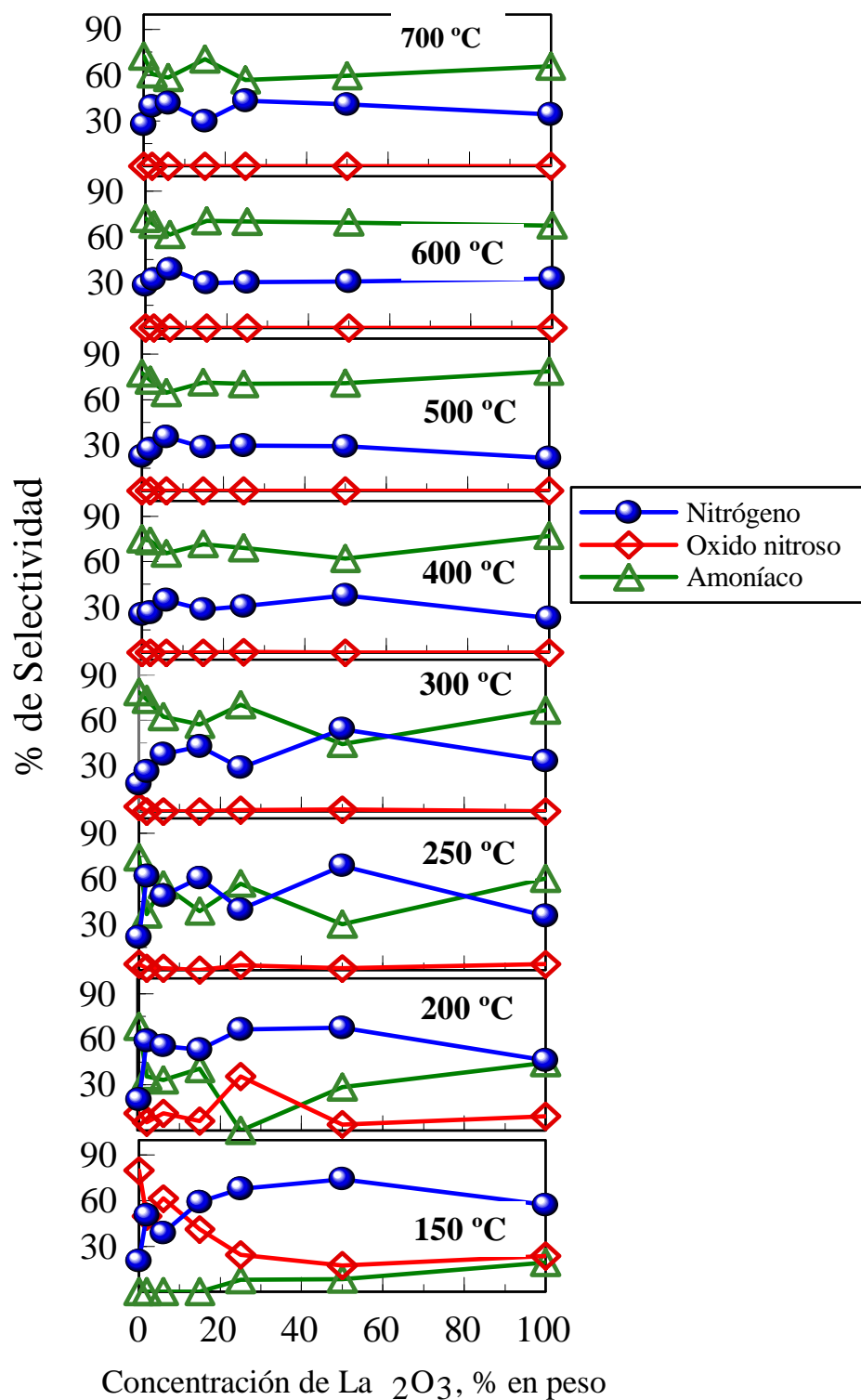


Fig. 4.59 % de Selectividad en función de la concentración de La₂O₃ en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂ = 0.5) sobre catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃, después de recalcinación a 650 °C por 3h, seguido por reducción en H₂ a 400 °C por 1h.

Por otra parte, el % de selectividad en función de la temperatura para los catalizadores Pd/Al-La-6 y Pd/Al-La-15 pretratados en H₂ a alta temperatura (800 °C por 1h) se presenta en la Fig. 4.60. En este caso, el comportamiento en la selectividad es similar al observado con los catalizadores recalcinados. Sin embargo, la selectividad a N₂ disminuye a 35-45% en el intervalo 200-250 °C. Se observa también alta selectividad a N₂O a bajas temperaturas y disminuye con el aumento en la temperatura. Después de reducción en H₂ a alta temperatura, prevalecen cristalitas de Pd y Pd₃La con tamaños de 77 Å y 130 Å, como se demostró para el catalizador Pd/Al-La-15 (secciones 5.2.11, 5.2.12). Parece ser que la presencia de partículas más grandes tanto de Pd como de Pd₃La, favorecen la formación de NH₃ a expensas de la formación de N₂.

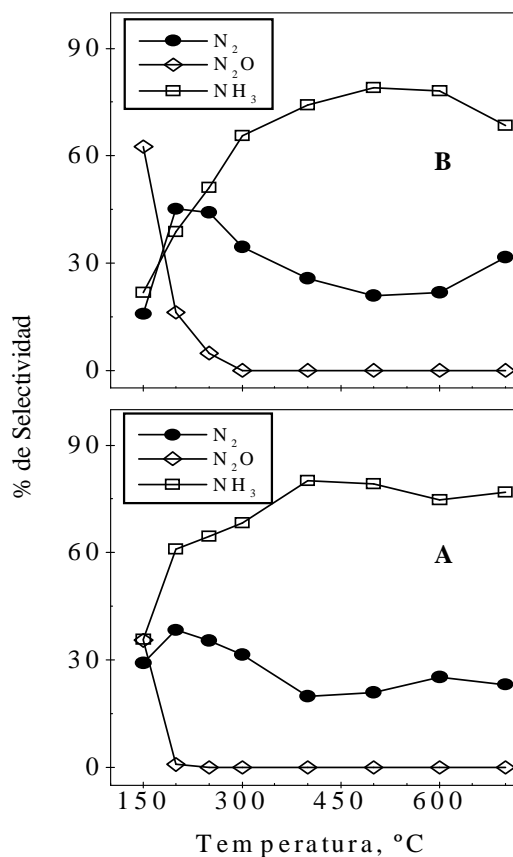


Fig. 4.60 % de Selectividad en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂ = 0.5), después de calcinación a 650 °C por 3h, seguido por reducción en H₂ a alta temperatura (800 °C por 1h): (A) Pd/Al-La-6, (B) Pd/Al-La-15.

La Figura 4.61 muestra el % de conversión de NO en función de la temperatura para una relación molar de $\text{NO}/\text{H}_2 = 1$; a 200 °C, la conversión de NO de los catalizadores que contienen La_2O_3 es más alta que la conversión del catalizador Pd/Al. A esta temperatura, los catalizadores Pd/Al-La-25 y Pd/La son los más activos (100 % de conversión de NO). Una ligera disminución en la actividad se observa a temperaturas de reacción entre 250 °C y 300 °C. La disminución más alta en la conversión de NO se observa en el catalizador Pd/Al, siendo la caída menos importante cuando la concentración de lantana se incrementa. De hecho, para los catalizadores Pd/Al-La-25 y Pd/La se observa una disminución despreciable en la actividad catalítica. A temperaturas mayores que 400 °C, todos los catalizadores convierten el 100 % de NO.

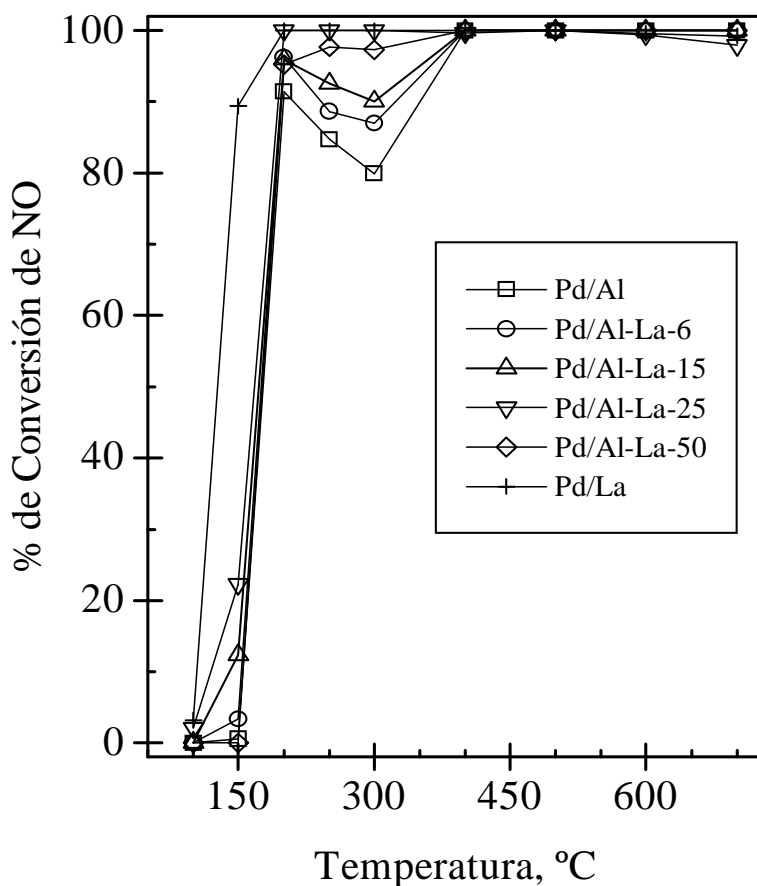


Fig. 4.61 % de Conversión de NO en la reducción de NO con H_2 ($\text{NO}/\text{H}_2 = 1$), después de recalcinación a 650 °C por 3h, y reducción en H_2 a 400 °C por 1h.

La Fig. 4.62 muestra el % de selectividad en función de la temperatura en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂ = 1), y la gráfica correspondiente a la selectividad en función de la concentración de lantana se muestra en la Fig. 4.63. La selectividad a N₂ se incrementa con la temperatura y concentración de lantana. A temperaturas en el intervalo de 200-300 °C, la selectividad a N₂ varía entre el 15 y 100 % para los catalizadores que contienen La₂O₃; siendo los catalizadores con alta concentración de lantana (≥ 15 % en peso) los más selectivos a N₂. Esto se corrobora mediante experimentos de reacción a temperatura programada con espectrometría de masas (MS-TPR) de NO con H₂ (NO/H₂ = 1) del catalizador Pd/Al-La-50 (Fig. 4.64), en donde se observa que el N₂ y H₂O son los productos principales de reacción, lo cual sugiere la alta capacidad de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ para la disociación del NO.

Hay que notar que el catalizador Pd/Al (Fig. 4.62) tiene muy baja selectividad a N₂ a temperaturas menores que 300 °C. Sin embargo, a mayores temperaturas, todos los catalizadores incrementan la selectividad a N₂ y aquellos que contienen lantana presentan una tendencia para alcanzar el 100 % de selectividad a N₂ después de 400 °C.

Cuando la relación molar de NO/H₂ = 1, la selectividad a N₂O es alta también a bajas concentraciones de lantana (< 15 % en peso) y bajas temperaturas. La producción de N₂O disminuye al aumentar la temperatura, y no se observa a temperaturas mayores que 400 °C. La formación de NH₃ se observa a 200 °C, principalmente en los catalizadores con bajo contenido de lantano. A temperaturas de 250-300 °C, la selectividad a NH₃ se incrementa a 60 % en los catalizadores con concentraciones de lantana menores al 15 % en peso. A temperaturas más altas, la selectividad a este producto es baja para todos los catalizadores, excepto para Pd/Al.

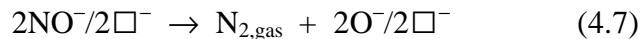
La selectividad a N₂ se correlaciona claramente con la relación molar de NO/H₂ y, también con el grado de interacción entre las especies de Pd y La₂O₃ formando el complejo superficial. Cuando la relación molar de NO/H₂ se incrementa a 1, la concentración de H₂ adsorbido es más baja y la selectividad a N₂ se incrementa proporcionalmente con la concentración de La₂O₃ en el intervalo de 200-400 °C. A estas temperaturas la selectividad a N₂ sobre el catalizador Pd/Al es muy baja, sugiriendo que la interacción entre el Pd y el La₂O₃ es responsable para la disociación del NO y el aumento en la formación de N₂. Para Pd/Al, la formación de N₂ se observa únicamente a temperaturas mayores que 300 °C en

buen acuerdo con Cordatos *et al.* [38]. En el catalizador Pd/Al, la mayoría de los sitios de Pd provienen desde la reducción del PdO de bulto y únicamente una escasa cantidad se forma desde la fase de PdO superficial. Por lo tanto, esta observación prueba que la interacción entre el Pd y la lantana es de gran importancia para la formación de N₂. La selectividad a N₂ a temperaturas mayores que 400 °C, es mayor al 90 % en los catalizadores con La₂O₃ y solo 75 % para el catalizador con Al₂O₃. Esto significa que la principal contribución de los cristalitas de Pd (de bulto) a la selectividad a N₂ tiene lugar únicamente a temperaturas mayores que 300 °C.

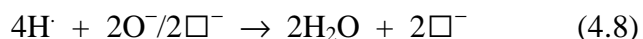
Por otra parte, parece ser que el NO se adsorbe preferencialmente en aquellos sitios que presentan una interacción fuerte entre el Pd y la lantana. Las características de oxidación del Pd a bajas temperaturas (< 300 °C) observadas a alta concentración de lantana (sección 4.4.1) podrían favorecer la capacidad de disociación del NO, ya que el NO es un oxidante fuerte. Esta propiedad podría explicar el aumento en la selectividad a N₂ a bajas temperaturas en los catalizadores de Pd con alta concentración de lantana. Otra explicación podría ser que las especies de lantana interaccionando fuertemente con el Pd son ávidas de oxígeno debido a la presencia de una gran densidad de vacancias de oxígeno presentes en las fases La₂O₃, LaAlO₃ y LaAl₁₁O₁₈ de la estructura de los óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃. En este sentido, con base en el modelo de Winter [178]. para la adsorción y descomposición de NO en vacancias de anión del La₂O₃; las vacancias de oxígeno superficiales presentes en las fases de lantana de los óxidos binarios y localizadas en la interfase Pd-La₂O₃ o Pd-LaAl_xO_x, podrían ser ocupadas por el oxígeno de las moléculas de NO adsorbidas favoreciendo la disociación en átomos de N y O.

El modelo de Winter [178] involucra la adsorción de dos moléculas de NO sobre dos vacancias de oxígeno superficiales adyacentes, cada vacancia conteniendo un electrón atrapado (denominados centros R₂), seguido por disociación del NO e interacción de los átomos de N disociados para formar N₂ molecular. En este sentido, con base en el modelo de Winter, la formación de N₂ sobre las vacancias de oxígeno localizadas en la interfase Pd-La₂O₃ o Pd-LaAl_xO_x podría ocurrir como sigue:

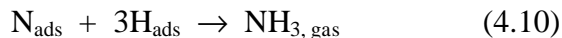
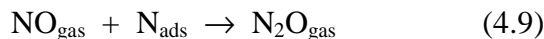




Donde □^- representa una vacancia de anión de la red del La_2O_3 con un electrón atrapado. Se ha reportado que el orbital molecular 2Π^* del NO puede adquirir el electrón atrapado en la vacancia favoreciendo el rompimiento del enlace N-O [28]. También se conoce que el H_2 se adsorbe disociativamente sobre el Pd y que es altamente móvil [172,183]. Por lo tanto, los átomos de H disociados pueden migrar a través de la interfase Pd- La_2O_3 y eliminar fácilmente los átomos de oxígeno quimisorbidos para regenerar las vacancias:



Por otra parte, la formación de N_2O y NH_3 a bajas temperaturas ocurre únicamente en los catalizadores con baja concentración de La_2O_3 , los cuales se caracterizan por una baja interacción entre el Pd y La_2O_3 . Como la densidad de vacancias de anión depende de la concentración de La_2O_3 [30,171], a baja concentración de La_2O_3 y bajas temperaturas, los sitios de Pd de bulto deben ser responsables para la formación de N_2O y NH_3 . Bajo estas condiciones, la formación de N_2O y NH_3 podría ser explicada de acuerdo al esquema de reacción propuesto por Nieuwenhuys *et al.* (89,184), para la reducción de NO por H_2 sobre catalizadores de metales nobles:



De acuerdo a estos autores, a bajas temperaturas, la mayoría de las especies adsorbidas son moléculas de NO y la concentración de sitios vacantes necesaria para la disociación de NO, es más bien baja a estas condiciones, por lo tanto se favorece la

formación de N_2O vía la reacción (4.9). Únicamente en el caso donde existe una concentración en exceso de átomos de H, la formación de NH_3 es posible a través de la reacción (4.10).

En resumen, la alta selectividad a N_2 de los catalizadores de $Pd/Al_2O_3-La_2O_3$ sugiere que ellos tienen alta capacidad para adsorber el NO disociativamente por la creación de nuevos sitios de adsorción a través de la formación de una fase de Pd superficial interaccionando fuertemente con las especies de lantana del soporte. Estos sitios de adsorción podrían ser vacancias de anión de oxígeno localizadas en la interfase de los complejos $Pd-La_2O_3$ o $Pd-LaAl_xO_x$, las cuales podrían ser creadas y regeneradas por contacto con hidrógeno. En este sentido, el papel de la lantana en los catalizadores de $Pd/Al_2O_3-La_2O_3$ preparados por sol-gel es promover la redispersión o esparcimiento del Pd debido a la interacción fuerte con las fases de lantana del soporte y promover tanto la oxidación y disociación del NO a bajas temperaturas, mientras que el papel del Pd es proporcionar una fuente de átomos de H para regenerar las vacancias. Nosotros sugerimos, que la lantana incorporada por el método sol-gel incrementa la adsorción disociativa del NO a través de la formación de un complejo superficial entre las especies de Pd y lantana del soporte.

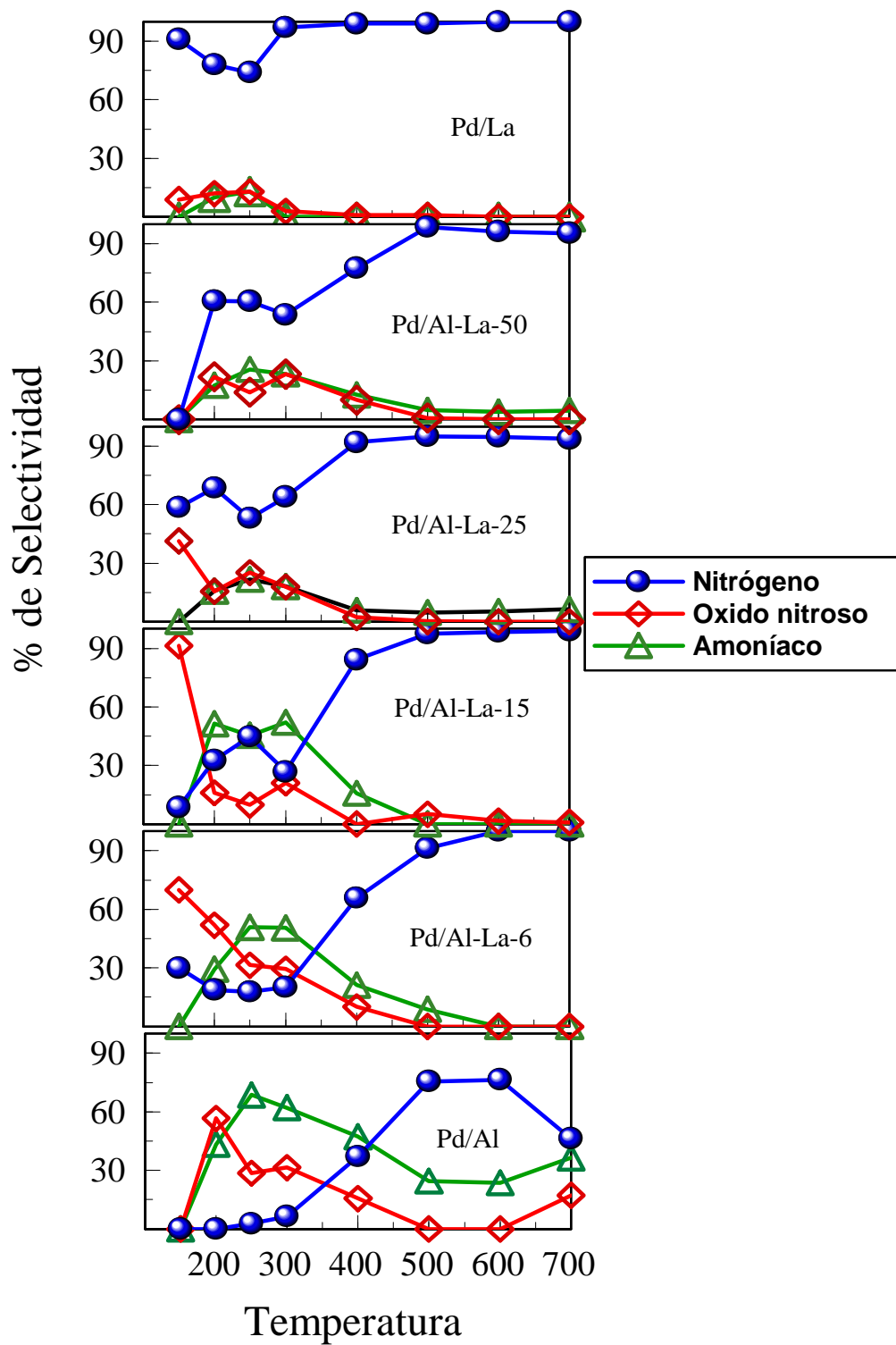


Fig. 4.62 % de Selectividad en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂ = 1) sobre catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃, después de recalcinación a 650 °C por 3h y reducción en H₂ a 400 °C por 1h.

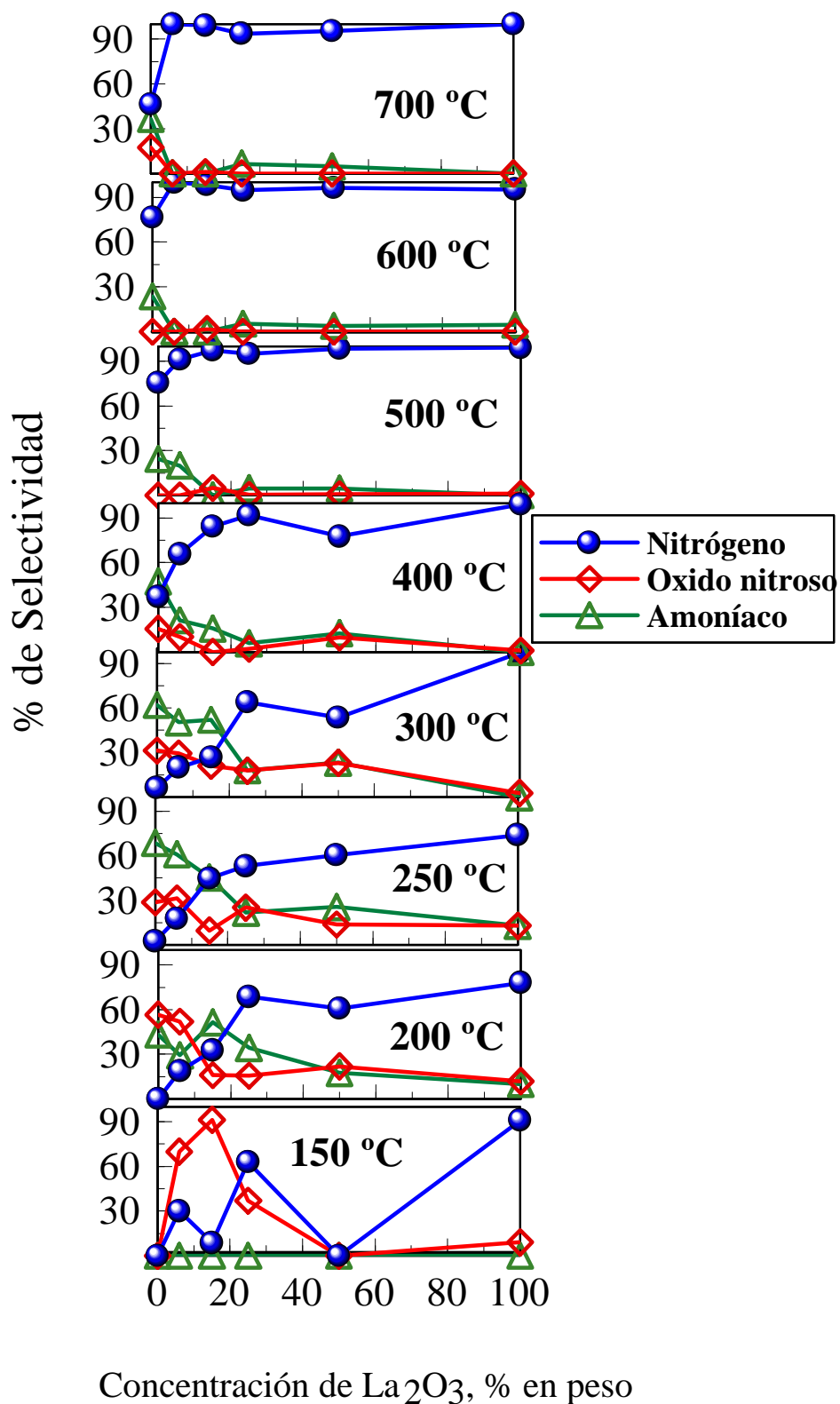


Fig. 4.63 % de Selectividad en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂ = 1) sobre Pd/Al₂O₃-La₂O₃ después de recalcinación a 650°C por 3h, y reducción en H₂ a 400°C por 1h.

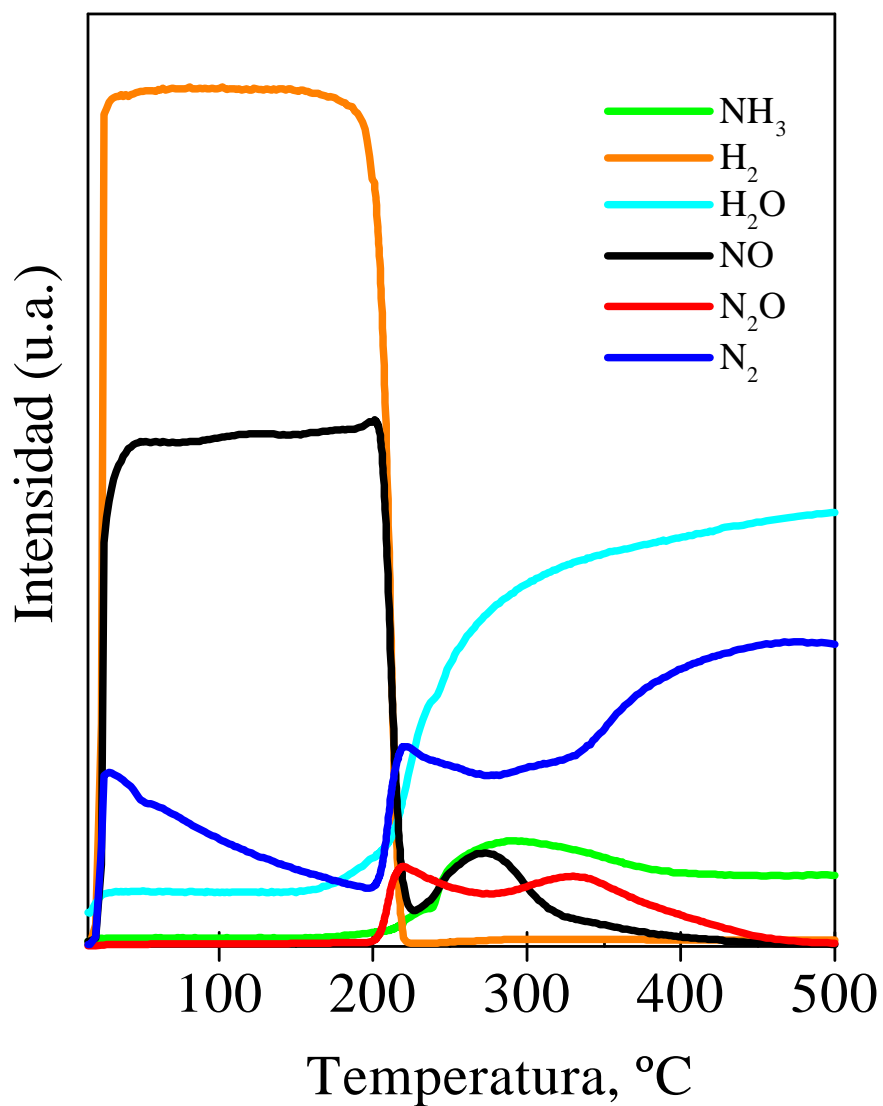


Fig. 4.64 Reacción a temperatura programada con espectrometría de masas (MS-TPR) de NO con H₂ (NO/H₂ = 1) sobre el catalizador Pd/Al-La-50 reducido en H₂ a 400°C por 1h.

Oxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ y catalizadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados por coprecipitación

5.1. Área superficial específica

En la figura 5.1 se presenta el área superficial específica BET (S_{BET}) de los materiales preparados por coprecipitación en función de la concentración de lantana.

El comportamiento en S_{BET} es muy similar al observado en los óxidos binarios preparados por sol-gel (Fig. 4.1). Sin embargo, a diferencia de los materiales preparados por sol-gel, el máximo en S_{BET} se encuentra en el intervalo 6-25 % en peso de lantana después de secado a 450 °C; y en 6 % en peso de lantana después de calcinación a 650 °C.

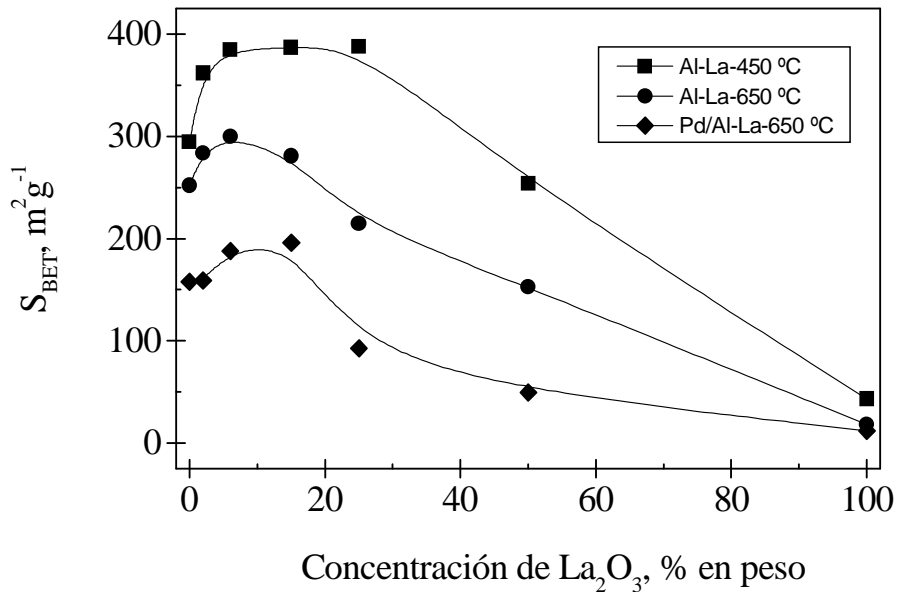


Fig. 5.1 S_{BET} de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ después de: (\blacksquare = secado a 450 °C por 12h), (\bullet = mismo tratamiento en \blacksquare , seguido por calcinación a 650 °C por 4h), (\blacklozenge = mismo tratamiento en \blacksquare + tratamiento en \bullet , seguido por calcinación a 650 °C por 3h).

5.2 Características estructurales

La estructura de los materiales preparados por coprecipitación es similar a la correspondiente de los materiales preparados por sol-gel, sugiriendo la alta dispersión del La_2O_3 en la alúmina y el mezclado homogéneo de componentes en el material (Fig. 5.2).

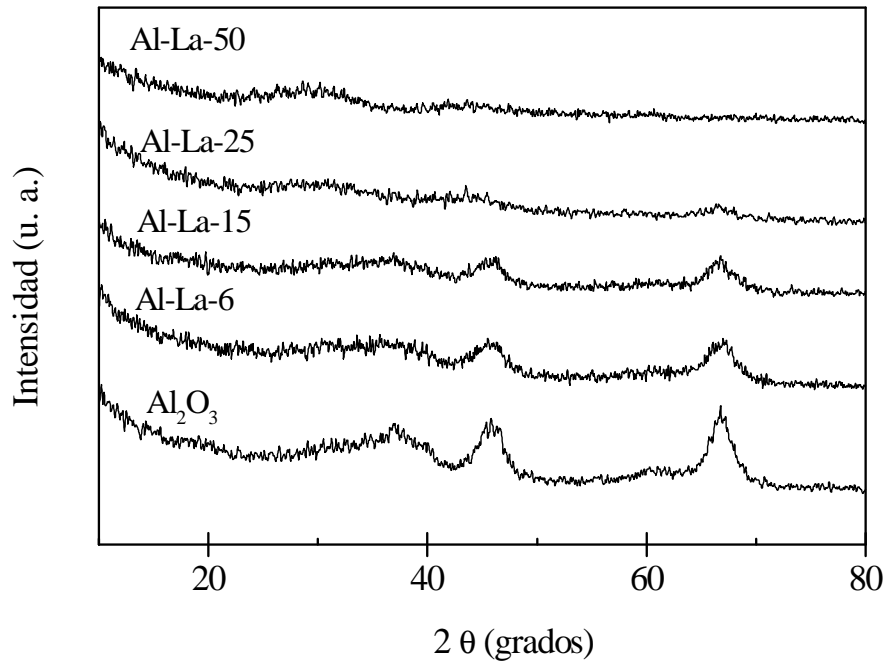


Fig. 5.2 Patrones de difracción de rayos-X de los óxidos binarios Al_2O_3 - La_2O_3 , después de calcinación a 650 °C por 4h.

5.3 Estado de oxidación de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

La figura 5.3 muestra los espectros de fotoelectrones de rayos-X (XPS) de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados por coprecipitación. Se observan picos de XPS de Al, C, O, y La. Adicionalmente, en los espectros aparece la señal para la transición Auger O-KLL. La intensidad de los picos de XPS correspondientes a Al, O y La depende de la concentración de lantana en los materiales, i.e. a baja concentración de lantana predominan los picos de XPS de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (muestras T2 = Al_2O_3 , T6 = Al-La-2, T5 = Al-La-6), mientras que a alta concentración son más claros los picos del lantano (muestras T4 = Al-La-25, T3 = Al-La-50).

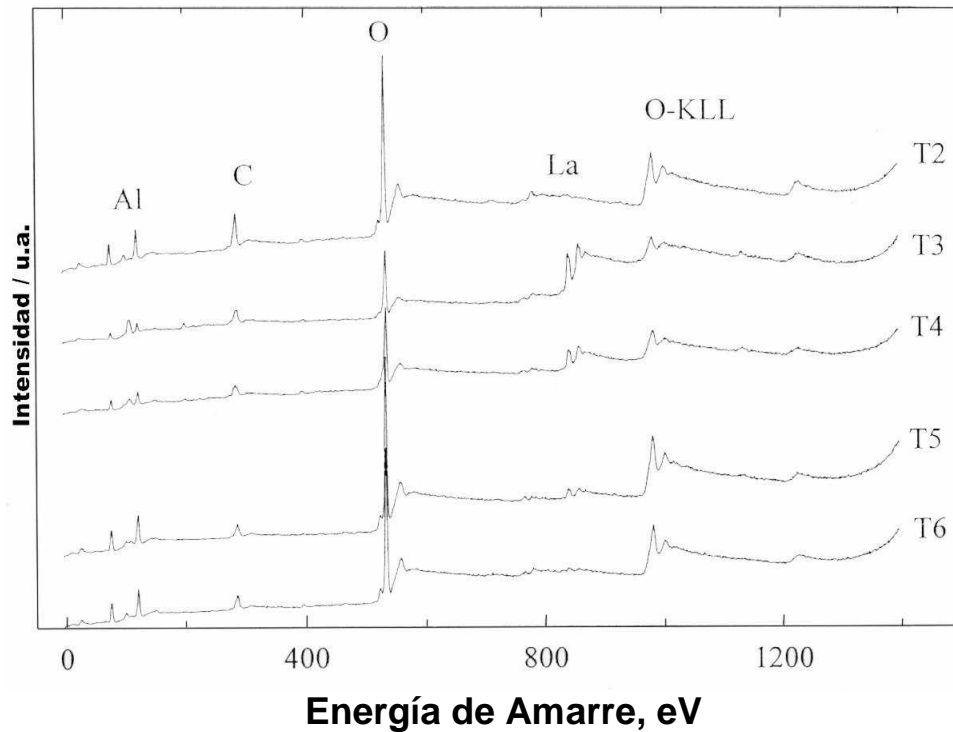


Fig. 5.3 Espectros de XPS de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$: T2 = Al_2O_3 , T3 = Al-La-50, T4 = Al-La-25, T5 = Al-La-6, T6 = Al-La-2.

Los espectros de XPS del nivel de los orbitales atómicos internos (denominados orbitales del "core") $3d_{5/2}$ de La en los óxidos binarios $Al_2O_3-La_2O_3$ se presentan en la figura 5.4. Los espectros presentan un doblete, el componente principal siendo más intenso, mientras que el segundo componente es un pico satélite situado a una energía de amarre más alta ($E_b = 3.5-3.8$ eV).

Los espectros $3d_{5/2}$ de La muestran que la energía de amarre depende de la concentración de lantana. En la muestra de La_2O_3 , el pico principal del espectro $3d_{5/2}$ de La está centrado en 835 eV y presenta asimetría sugiriendo la presencia de más de un componente. La deconvolución del espectro muestra dos componentes para La_2O_3 , el componente principal tiene un valor de energía de amarre de 835.6 eV, el cual es más alto que el valor reportado para La_2O_3 ($E_b = 833.2-833.8$ eV) [69,124]. Sin embargo, esta energía de amarre es similar al valor ($E_b = 835.5$ eV) atribuido a la presencia de iones La^{3+} superficiales de baja coordinación, i.e. con deficiencia local de O^{2-} (vacancias) [123]. Tales vacancias de oxígeno podrían ocurrir en los defectos de red del La_2O_3 [28,156,160]. En el presente trabajo, la presencia de defectos de red en la estructura del La_2O_3 fue verificada por HRTEM (sección 4.2.6).

En los óxidos binarios $Al_2O_3-La_2O_3$, la energía de amarre del pico principal de los espectros $3d_{5/2}$ de La se desplaza hacia un menor valor con la concentración de lantana. La tendencia de la energía de amarre del pico principal de los espectros $3d_{5/2}$ con la concentración de lantana, es la de aproximarse a aquella de La_2O_3 , por ejemplo, la energía de amarre máxima ($E_b = 836.0$ eV) se observa en el óxido binario Al-La-6, mientras que la energía de amarre mínima se observa en la muestra de La_2O_3 ($E_b = 835$ eV). Un comportamiento similar se ha observado para otros óxidos de tierras raras soportados en alúmina: Sm_2O_3/Al_2O_3 , Lu_2O_3/Al_2O_3 [28,156,160].

Por otra parte, al igual que en la muestra de La_2O_3 , los óxidos binarios presentan una energía de amarre de los espectros $3d_{5/2}$ de La más grande que los valores reportados de estándares [69]: La_2O_3 (833.2 eV), $LaAlO_3$ (833.8 eV) o $La(OH)_3$ (834.8 eV). Los espectros de XPS de los óxidos binarios presentan también una ligera asimetría hacia una menor energía de amarre, sugiriendo la presencia de más de un componente.

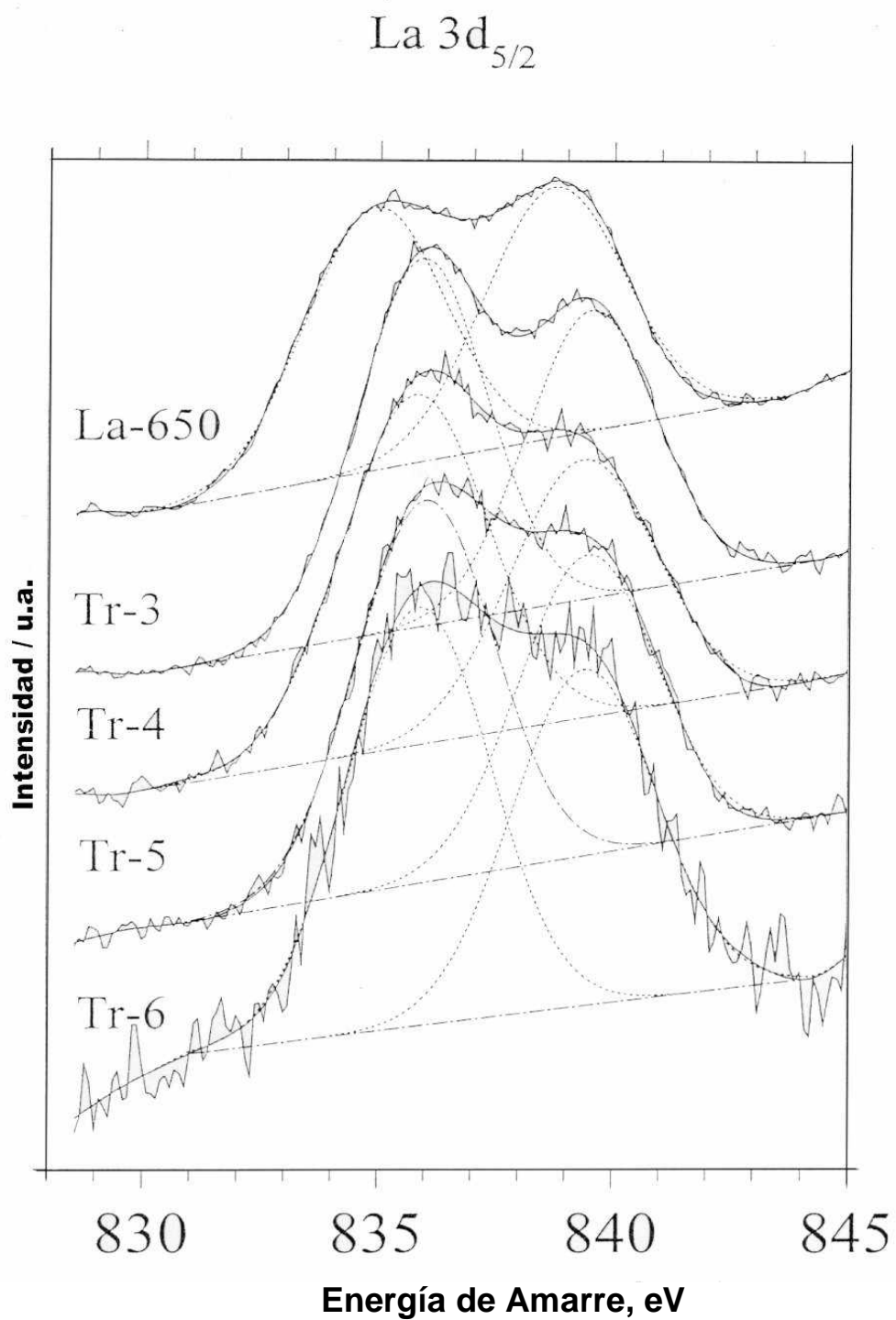


Fig. 5.4 Espectros de XPS, 3d_{5/2} de La en las muestras de óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃: La-650 = La₂O₃, Tr-3 = Al-La-50, Tr-4 = Al-La-25, Tr-5 = Al-La-6, Tr-6 = Al-La-2.

En el espectro de La_2O_3 , los dos componentes son asignados a la presencia de La_2O_3 ($E_b = 833.9 \text{ eV}$) e iones de La^{3+} de baja coordinación ($E_b = 835.5 \text{ eV}$) (sección 5.2.7). En el caso de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, la energía de amarre máxima ($E_b = 836.0 \text{ eV}$) observada en Al-La-6, es muy similar al valor de 836.1 eV reportado por Ledford *et al.* [121] para la presencia de iones La^{3+} altamente dispersos sobre la alúmina. Para todos los óxidos binarios, las energías de amarre son muy altas ($E_b = 835.75\text{-}836.0 \text{ eV}$), siendo muy próximas a los valores atribuidos ($E_b = 835.0\text{-}836.1 \text{ eV}$) para la presencia de iones La^{3+} altamente dispersos en la alúmina o de iones La^{3+} superficiales de baja coordinación i.e. con vacancias de oxígeno adyacentes [69,123].

Por otra parte, los espectros 1s del oxígeno (O 1s) en los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados por coprecipitación se muestran en la figura 5.5. Los espectros del Al_2O_3 (T1), Al-La-2 (T6) y Al-La-6 (T5) están centrados en una energía de amarre de 531.3 eV y son más intensos. Tal energía de amarre corresponde a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [69], indicando que a baja concentración de lantana, predominan los espectros O 1s de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, las muestras con alto contenido de lantana (T3 y T4) muestran picos más anchos pero menos intensos y hay un ligero desplazamiento en el máximo de la curva de los espectros hacia menor energía de amarre sugiriendo la presencia de más de un componente. A alta concentración de lantana, la energía de amarre de los espectros O 1s tiende a la correspondiente de la muestra de La_2O_3 ($E_b = 528.5 \text{ eV}$), sin embargo, al igual que en las muestras preparadas por sol-gel podrían estar presentes las fases LaAlO_3 ($E_b = 529.6 \text{ eV}$ [69]) y $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$.

De hecho, se infiere la presencia de la fase LaAlO_3 en estos óxidos, dado el ligero desplazamiento del máximo de pico del espectro 2p del Al en la muestra Al-La-50 hacia menor energía de amarre (T3 de la Fig. 5.6), siendo próxima a la correspondiente del LaAlO_3 ($E_b = 73.2 \text{ eV}$ [69]). De la misma forma, los espectros 2p de la alúmina pura (T1), y los óxidos Al-La-2 (T6) y Al-La-6 (T5) son más intensos que los correspondientes de los óxidos con alta concentración de lantana (T3,T4) y están centrados en una energía de amarre de 74.2 eV , la cual corresponde a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [69].

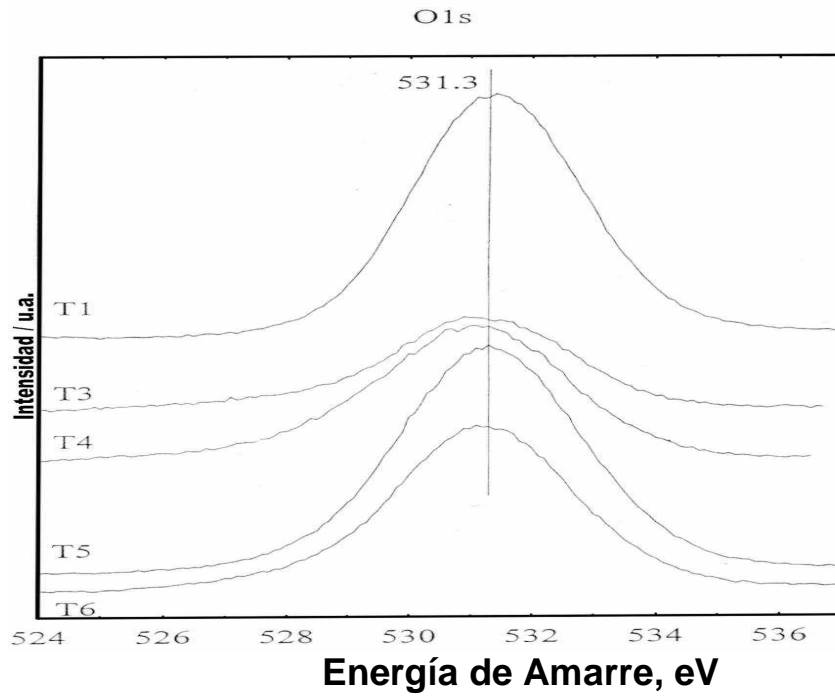


Fig. 5.5 Espectros de XPS, 1s del O en los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$: T1 = Al_2O_3 , T3 = Al-La-50, T4 = Al-La-25, T5 = Al-La-6, T6 = Al-La-2.

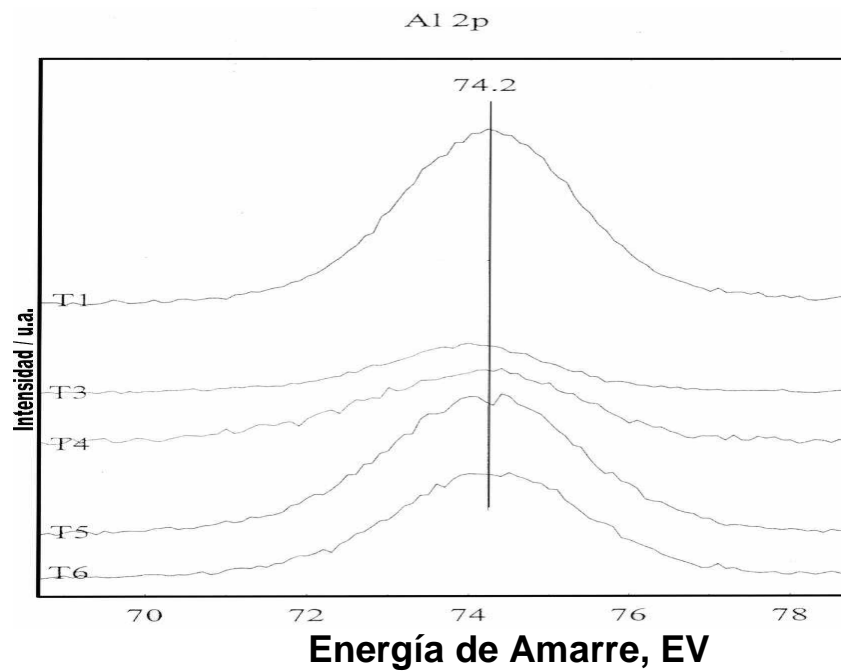


Fig. 5.6 Espectros de XPS, 2p del Al en los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$: T1 = Al_2O_3 , T3 = Al-La-50, T4 = Al-La-25, T5 = Al-La-6, T6 = Al-La-2.

5.4 Espectros de Absorción UV-Visible

La figura 5.7 muestra los espectros de UV-Vis de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. A diferencia de los óxidos preparados por sol-gel (sección 4.2.6, Fig. 4.28), en los materiales preparados por coprecipitación los picos de banda están situados, aproximadamente, a la misma longitud de onda que aquel de la alúmina y no hay aumento en la intensidad con la concentración de lantana sugiriendo que no hay una interacción estimable de la alúmina con los cationes La^{3+} . Los picos de banda son más bien anchos con la forma característica de la banda de absorción de la alúmina. Sin embargo, en el caso de la muestra Al-La-50, el pico de banda es muy ancho, sugiriendo la presencia de diferentes especies absorbiendo y por lo tanto, un traslape de sus bandas de absorción.

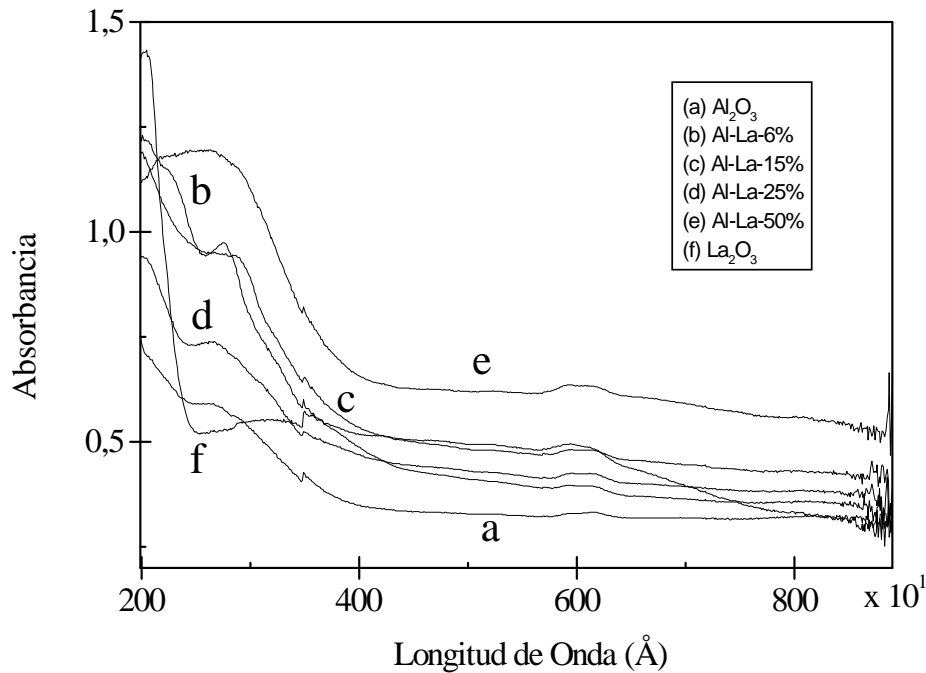


Fig. 5.7 Espectros de Absorción UV- Vis de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$.

5.5 Reducibilidad

La figura 5.8 muestra los perfiles de TPR de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. Los perfiles de TPR son similares a los correspondientes de los óxidos preparados por sol-gel, por ejemplo, todos tienen escasa reducibilidad, excepto el óxido binario Al-La-15, en el que aparece un pico de reducción alrededor de 680 °C. Nunan *et al.* [125] reportaron la aparición de un pico de reducción en la alúmina a una temperatura similar (~700 °C), mientras que Janssen *et al.*, [126] observaron un pico de reducción en la alúmina alrededor de 690 °C, el cual fue atribuido a la reducción de impurezas en el material.

El análisis cualitativo de la muestra por WDXS (Apéndice A: Fig. A5), indica que además de Al y La, están presentes trazas de Ca y Si. Sin embargo, desde el punto de vista termodinámico, el CaO y SiO_2 son muy poco factibles de reducir, por lo cual, el pico de reducción alrededor de 680 °C podría atribuirse a la reducción de espinelas FeAl_2O_4 formadas por la interacción de impurezas de Fe con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [185,186].

Por otra parte, los perfiles de TPR de los catalizadores Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, después de recalcinación de las muestras a 650 °C por 3h, se presentan en la figura 5.9, mientras que en la tabla 5.1 se presenta el consumo de H_2 de los picos de reducción respectivos.

Al igual que en los catalizadores preparados por sol-gel, los perfiles de TPR presentan picos de reducción centrados en temperaturas de 100-150 °C y 360-450 °C. Sin embargo, en los perfiles aparecen picos de reducción bien definidos en el intervalo de 670-850 °C para altas concentraciones de lantana (≥ 15 % en peso de La_2O_3).

Los picos de reducción en el intervalo 100-150 °C se asignan a la reducción de los cristalitos de PdO (de bulto) en dos etapas: (1°) PdO a Pd_2O a 100 °C y (2°) Pd_2O a Pd^0 a 150 °C (sección 5.3.2). El consumo de H_2 a estas temperaturas pasa por un máximo en el catalizador Pd/Al-La-2. Sin embargo, a diferencia de los catalizadores preparados por sol-gel, en donde se observa un alto consumo de H_2 a baja concentración de lantana, en los catalizadores preparados por coprecipitación se observa un alto consumo de H_2 hasta una concentración de lantana ≤ 25 % en peso, mientras que el consumo mínimo de H_2 se observa en el catalizador Pd/Al-La-50.

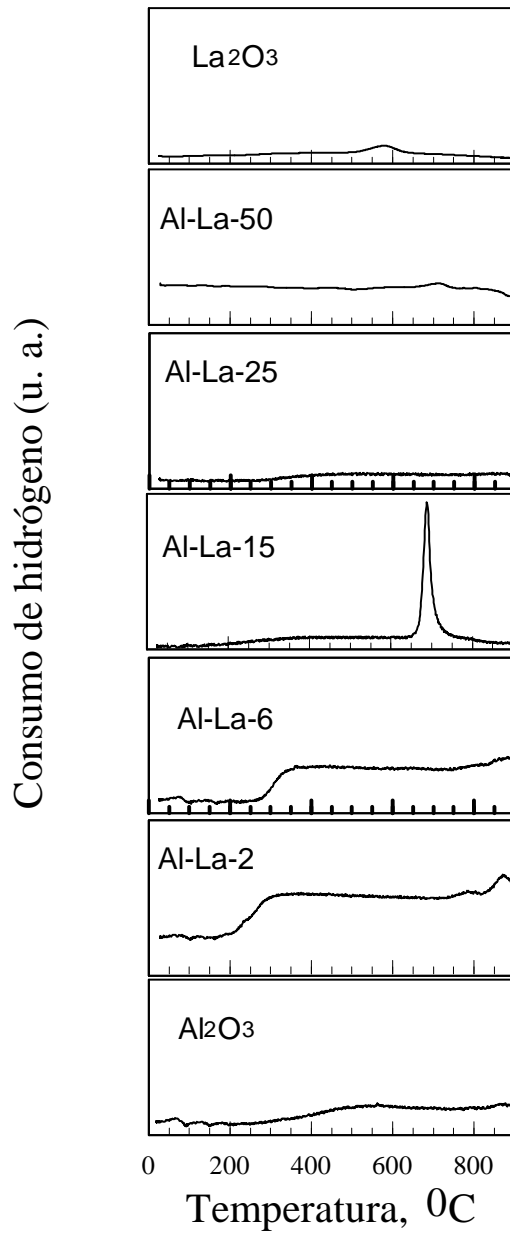


Fig. 5.8 Perfiles de TPR de los óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃ después de calcinación a 650 °C por 4h.

Por otra parte, al igual que en los catalizadores preparados por sol-gel, el consumo de H_2 en los picos de reducción en el intervalo de 360-450 °C (columna A de la tabla 5.1) generalmente se incrementa con la concentración de lantana.

Para el catalizador Pd/Al, la cantidad de H_2 consumido en los picos de reducción en 100-150 °C más el consumo de H_2 en el pico de reducción en 360 °C (columna A de la tabla 6.1) es equivalente a la cantidad teórica requerida para reducir el PdO a Pd metálico. Esto significa que el PdO reduce parcialmente a más alta temperatura debido a la interacción con el soporte. Este pico de reducción de alta temperatura es asignado a la reducción de una fase de PdO superficial bidimensional de acuerdo a las referencias [83,129].

Cuando se adiciona lantana al soporte, el pico de reducción que aparece alrededor de 360 °C en Pd/Al se desplaza hacia mayor temperatura con la concentración de lantana debido a una interacción más fuerte del Pd con el soporte. El consumo de H_2 para los picos de reducción en 100-150 °C más el consumo de H_2 en el pico de reducción en 360-450 °C (columna A de la tabla 5.1) está en exceso de la cantidad de H_2 requerida para reducir completamente el PdO a Pd^0 . Esto significa que el consumo de H_2 en exceso en los picos de reducción en 360-450 °C debe corresponder a la reducción del soporte. Puesto que la cantidad de H_2 consumido a estas temperaturas aumenta con la concentración de lantana, éste debe corresponder a la reducción del complejo superficial de PdO interaccionando fuertemente con el La_2O_3 . El consumo de H_2 en exceso en los picos de reducción del intervalo 360-450 °C se presenta en la columna C de la tabla 5.1, siendo más bajo que el respectivo en los catalizadores preparados por sol-gel (columna C, tabla 4.5). Para concentraciones de lantana menores al 15 % e peso, casi no hay consumo de H_2 en exceso, indicando una débil interacción entre las especies de PdO y el La_2O_3 .

Por otro lado, en el perfil de Pd/Al-La-15, aparece un pico de reducción alrededor de 670 °C. Este pico de reducción aparece también en el soporte Al-La-15 (Fig. 5.10), por lo cual, debe corresponder a la reducción de especies en el soporte. En el perfil de TPR del soporte, atribuimos este pico de reducción a la reducción de impurezas de compuestos tipo espinelas (i.e. $FeAl_2O_4$), de acuerdo a las referencias [185,186]. Sin embargo, para los catalizadores Pd/Al-La-25 y Pd/Al-La-25, los picos de reducción observados a alta temperatura no aparecen en los perfiles de los soportes respectivos, por lo cual nos hace pensar que podrían ocurrir algunos eventos de reducción de fases tipo perovskita ($LaAlO_3$).

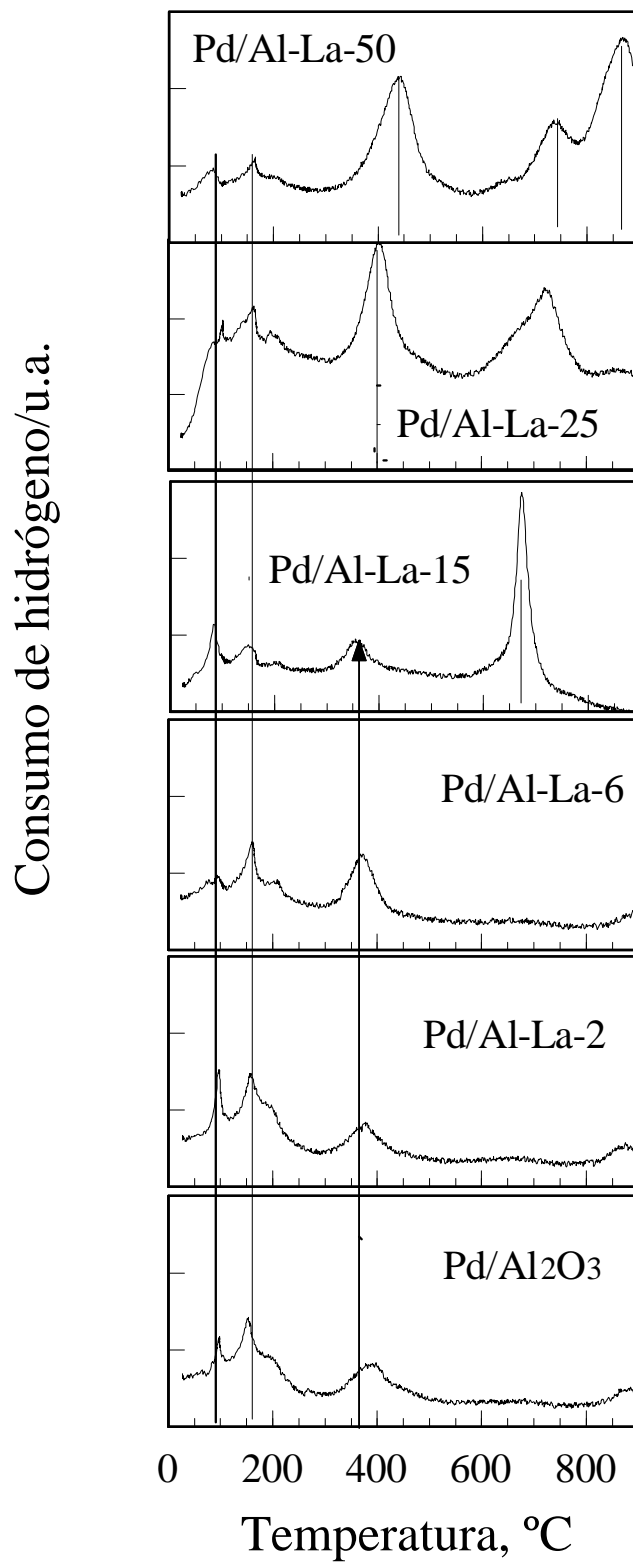


Fig. 5.9 Perfiles de TPR de catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃, después de recalcinación de las muestras a 650 °C por 3h.

Tabla 5.1

Consumo de hidrógeno de los perfiles de TPR de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ preparados por coprecipitación, después de recalcinación de las muestras a 650 °C por 3h.

Catalizador*	μmol H ₂ /g de los picos de reducción en:				
	360 - 450 °C				
	100, 150 °C	A	B	C	670-850 °C
Pd/Al	18.60	9.60	9.60	--	---
Pd/Al-La-2	21.52	7.00	6.75	0.24	---
Pd/Al-La-6	16.40	11.82	11.52	0.30	---
Pd/Al-La-15	18.23	15.53	10.04	5.49	63.10
Pd/Al-La-25	15.60	25.54	12.61	12.93	28.22
Pd/Al-La-50	9.76	57.12	18.53	38.59	10.93

* El número en el código de la muestra significa el % en peso de La₂O₃; (A): consumo total de H₂ de los picos de reducción en 360-450 °C, (B): cantidad de H₂ necesario para reducir las especies de PdO interaccionando con el soporte en los picos en 360-450 °C; A = B + C; la cantidad teórica de H₂ necesario para reducir la cantidad total de PdO = consumo de H₂ en 100, 150 °C + columna B = constante.

5.6 Actividad catalítica en la reducción de NO con H₂.

En la figura 5.10 se compara la actividad catalítica en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂ = 0.5) sobre catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ y óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃ preparados por coprecipitación.

La actividad de los catalizadores de Pd (Fig. 5.10A) es significativamente más alta que la correspondiente a los óxidos binarios (Fig. 5.10B). La principal diferencia es la temperatura de encendido, la cual se logra a 150 °C en los catalizadores de Pd; mientras que los soportes tienen una conversión apreciable de NO a temperaturas más altas que 300 °C, logrando la máxima conversión a 700 °C. La temperatura para la conversión inicial de NO sobre los óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃ es 50 °C más baja que la reportada para la descomposición de NO sobre óxidos de tierras raras [187].

El catalizador Pd/La es el más activo puesto que se logra el 100 % de conversión de NO a 150 °C. Sin embargo, se observa que todos los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ tienen una actividad similar al catalizador Pd/Al y que la concentración de La₂O₃ no influye significativamente sobre la conversión de NO. Por otra parte, la actividad catalítica sobre los óxidos binarios muestra que el soporte Al-La-50, es por mucho el más activo (60 % de conversión a 400 °C). Para temperaturas por debajo de 500 °C, no se observa un comportamiento definido en la actividad catalítica. Sin embargo, a temperaturas superiores a 500 °C hay un aumento en la conversión de NO en los óxidos binarios con respecto a la conversión de γ -Al₂O₃.

La actividad de la alúmina no se puede despreciar en la reducción de NO con H₂. De hecho, se ha reportado que γ -Al₂O₃ presenta actividad en la reducción selectiva de NO, pero que la conversión óptima se obtiene cuando se deposita 40 % en peso de La₂O₃ sobre γ -Al₂O₃; en nuestro caso la conversión más alta se obtiene en el óxido binario con 50 % en peso de La₂O₃ (Fig. 5.10B).

Al igual que en los óxidos binarios preparados por sol-gel (sección 4.6.1), la alta actividad de la muestra Al-La-50 podría estar ligada a la formación de las fases perovskita (LaAlO₃) y β -alúmina de lantano (LaAl₁₁O₁₈). La formación de estas fases en los materiales preparados por coprecipitación es supuesta debido a la similitud estructural observada en sus patrones de difracción de rayos-X con aquellos de los materiales

preparados por sol-gel (sección 4.2.3, Fig. 4.10). Esto se corrobora en el espectro UV-Vis del óxido Al-La-50 (Fig. 5.7), el cual presenta un pico de banda de absorción muy ancho alrededor de $\lambda = 2700 \text{ \AA}$, sugiriendo un traslape de bandas de absorción de diferentes especies (i.e. fases LaAlO_3 y $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$).

Por otra parte, en los espectros de XPS $3d_{5/2}$ de La en las muestras de los óxidos binarios (Fig. 5.4) se observa que la energía de amarre del pico principal del espectro La $3d_{5/2}$ del óxido Al-La-50 ($E_b = 835.75 \text{ eV}$) está en el intervalo (835.5-836.1 eV) atribuido a la presencia de iones La^{3+} superficiales de baja coordinación, i.e. con deficiencia local de O^{2-} (vacancias) o a la presencia de iones La^{3+} altamente dispersos en la alúmina [121,123].

De esta observación, se infiere que la presencia de iones La^{3+} superficiales de baja coordinación podría estar ligada a la existencia de vacancias de oxígeno en la estructura de los óxidos binarios. Además, de acuerdo a las referencias [156,160,177,178,187], las vacancias de oxígeno en la red del La_2O_3 y de los compuestos tipo perovskita (LaAlO_3), son sitios cruciales para la actividad catalítica y para la movilidad del oxígeno en la red. Como la densidad de vacancias es función de la concentración de lantana en la alúmina [28,30], se podría esperar una alta densidad de vacancias de oxígeno en el óxido binario Al-La-50.

Con base en estos antecedentes, inferimos que tanto los iones La^{3+} de baja coordinación como las fases LaAlO_3 y $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ podrían ser responsables de la alta actividad catalítica observada en el óxido binario Al-La-50.

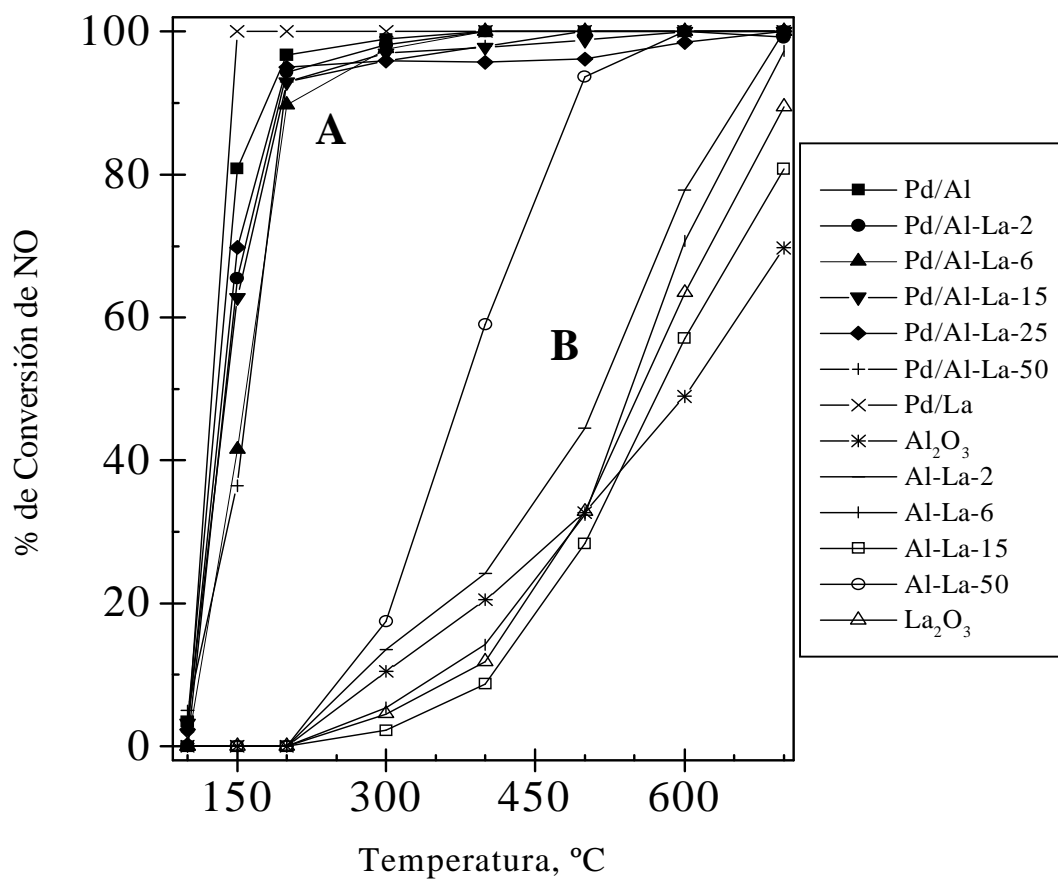


Fig. 5.10 % de Conversión de NO en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂ = 0.5), sobre (A) catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃, y (B) óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃, después de calcinación a 650 °C, seguido por reducción en H₂ a 400 °C por 1h.

Por otra parte, la selectividad en función de la temperatura en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂ = 0.5) sobre los óxidos binarios preparados por coprecipitación se presenta en la Fig. 5.11. El amoníaco es el producto principal, independientemente de la concentración de lantana. Sin embargo, hay un aumento en la selectividad a N₂ con el incremento en la temperatura, logrando una selectividad máxima a N₂ a 700 °C (~ 50%).

Con excepción de la alúmina, todos los óxidos presentan mínima selectividad a N₂O a 400 °C para concentraciones de lantana menores al 15 % en peso, mientras que a mayores temperaturas no se observa la formación de N₂O. En el caso de la alúmina, se observa alta selectividad a N₂O (~ 40 % a 500 °C) y nula selectividad a N₂ a temperaturas menores que 600 °C.

Como se puede observar, en los óxidos binarios hay un aumento en la selectividad a N₂. Esto sugiere que la selectividad a N₂ en los óxidos binarios debe ser atribuida a la participación directa de La₂O₃, o de sus compuestos, en el material.

Por otro lado, la selectividad de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ en función de la temperatura cuando la relación molar de NO/H₂ = 0.5, se presenta en la Fig. 5.12, mientras que la figura 5.13 compara la selectividad de los catalizadores y óxidos binarios en función de la concentración de lantana. A diferencia de los catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ preparados por sol-gel (Fig. 4.58), en los catalizadores preparados por coprecipitación se observa un aumento en la selectividad a N₂ principalmente a altas temperaturas (> 300 °C), con un ligero aumento en la selectividad a N₂ a bajas temperaturas (< 300 °C). El catalizador Pd/Al-La-50 tiene la selectividad a N₂ más alta (~ 40 %) a bajas temperaturas. La selectividad a N₂ a altas temperaturas alcanza cerca del 70-75 % para concentraciones de lantana ≥ 6 % en peso. Se debe notar que la tendencia en la selectividad de los catalizadores de Pd preparados por coprecipitación cuando la relación molar de NO/H₂ = 0.5 es parecida al comportamiento en la selectividad de los catalizadores de Pd preparados por sol-gel cuando la relación molar de NO/H₂ = 1 (Fig. 4.62), pero con un menor desempeño en la selectividad a N₂ y una mayor selectividad a NH₃.

El escaso aumento en la selectividad a N₂ a bajas temperaturas en los catalizadores preparados por coprecipitación se correlaciona, con excepción del catalizador Pd/Al-La-50, con la escasa interacción entre las especies de Pd y La₂O₃ en el complejo superficial que reduce en el intervalo de 360-450 °C (columnas B y C de la tabla 5.1), en comparación con

los catalizadores preparados por sol-gel (columnas B y C de la tabla 4.5). Por ejemplo, para concentraciones de lantana menores al 15 % en peso, no existe un consumo de H_2 en exceso del requerido para la reducción del PdO (columna C de la tabla 5.1), por lo cual es escasa la participación de la lantana en el complejo superficial.

Por otra parte, la figura 5.14 muestra el % de conversión de NO en la reducción de NO con H_2 ($NO/H_2 = 1$) sobre los catalizadores de Pd preparados por coprecipitación. Los catalizadores más activos son Pd/La y Pd/Al-La-15 ya que alcanzan más del 90 % de conversión a 150 °C, mientras que los catalizadores menos activos son Pd/Al, Pd/Al-La-6 y Pd/Al-La-50 (~77-85 % de conversión a 200 °C).

Al igual que en los catalizadores preparados por sol-gel, hay una ligera caída en la actividad a temperaturas de 250 y 300 °C, pero esta es más importante en los catalizadores Pd/Al y Pd/Al-La-6. Después de esto, todos los catalizadores logran el 100 % de conversión a 400 °C. Cuando la relación molar $NO/H_2 = 1$, se puede observar un poco más claro el efecto de la adición del lantano sobre la actividad. La adición de lantano en los catalizadores de Pd disminuye la caída en la actividad catalítica a temperaturas de 250 y 300°C.

Por otro lado, la selectividad de los catalizadores de Pd preparados por coprecipitación cuando la relación molar de $NO/H_2 = 1$, se presenta en la Fig. 5.15. El comportamiento en la selectividad es similar al mostrado por los catalizadores preparados por sol-gel. Sin embargo, con excepción del catalizador Pd/Al-La-50 que muestra alta selectividad a N_2 , la formación de N_2 es más baja (30 %) que la mostrada en los catalizadores preparados por sol-gel, lo cual puede correlacionarse con una menor interacción entre las especies Pd y La_2O_3 en el complejo superficial que reduce en el intervalo de 360-450 °C.

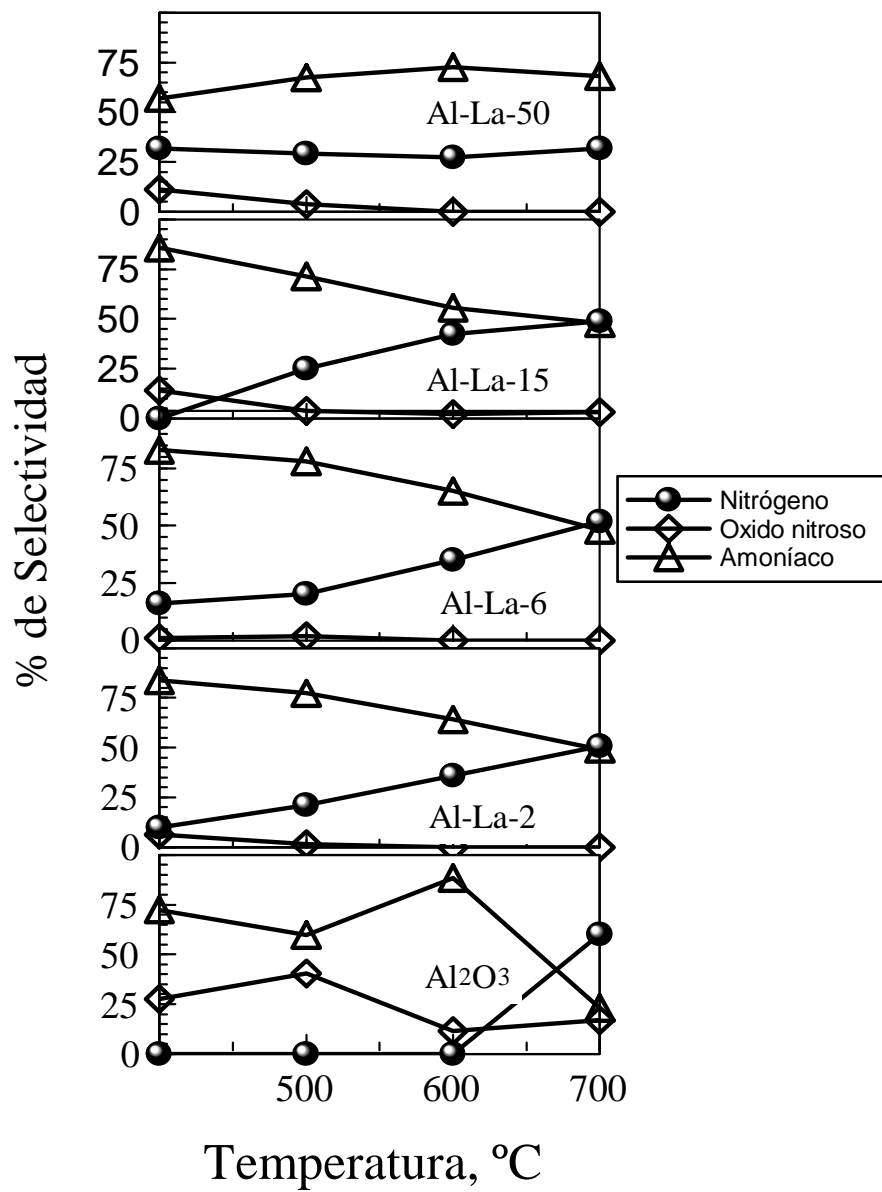


Fig. 5.11 % de Selectividad en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂ = 0.5) sobre los óxidos binarios de Al₂O₃-La₂O₃.

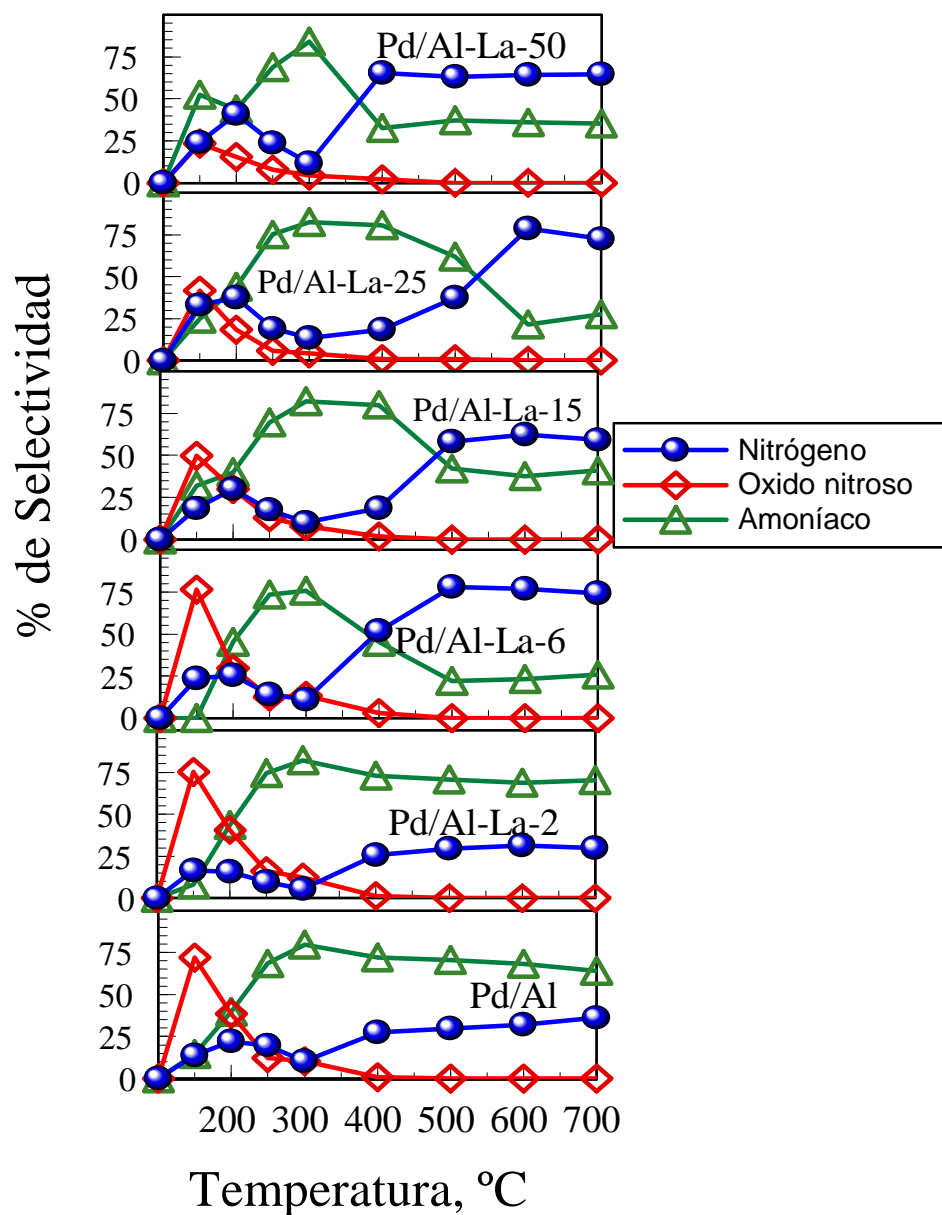


Fig. 5.12 % de Selectividad en función de la temperatura en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂ = 0.5) sobre catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃.

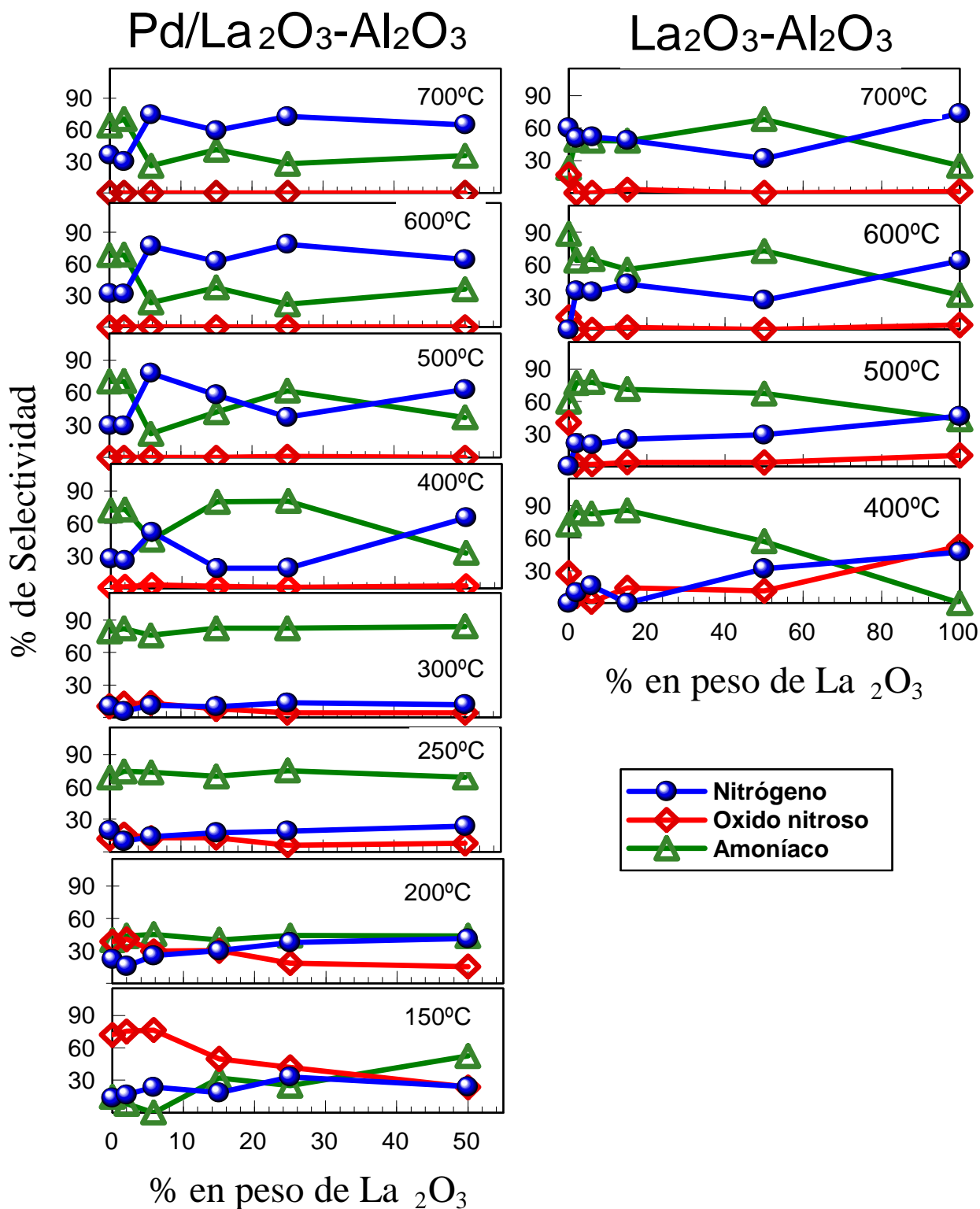


Fig. 5.13 % de Selectividad en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂ = 0.5) en función de la concentración de lantana sobre catalizadores de Pd/Al₂O₃-La₂O₃ y óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃.

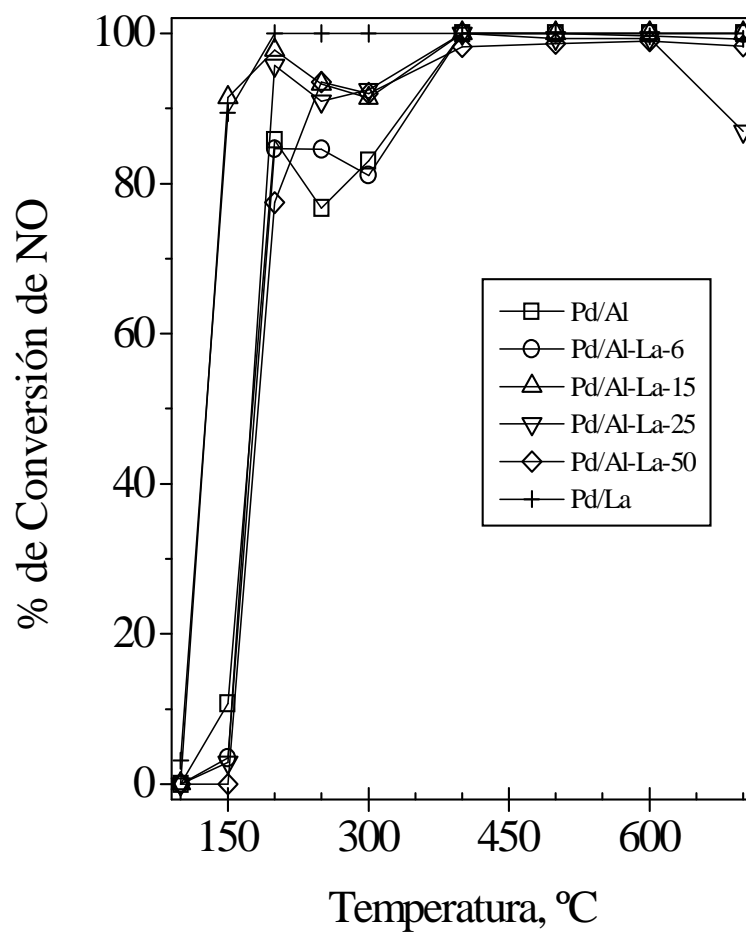


Fig. 5.14 % de Conversión de NO en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂=1) sobre catalizadores de Pd/Al₂O₃-La₂O₃.

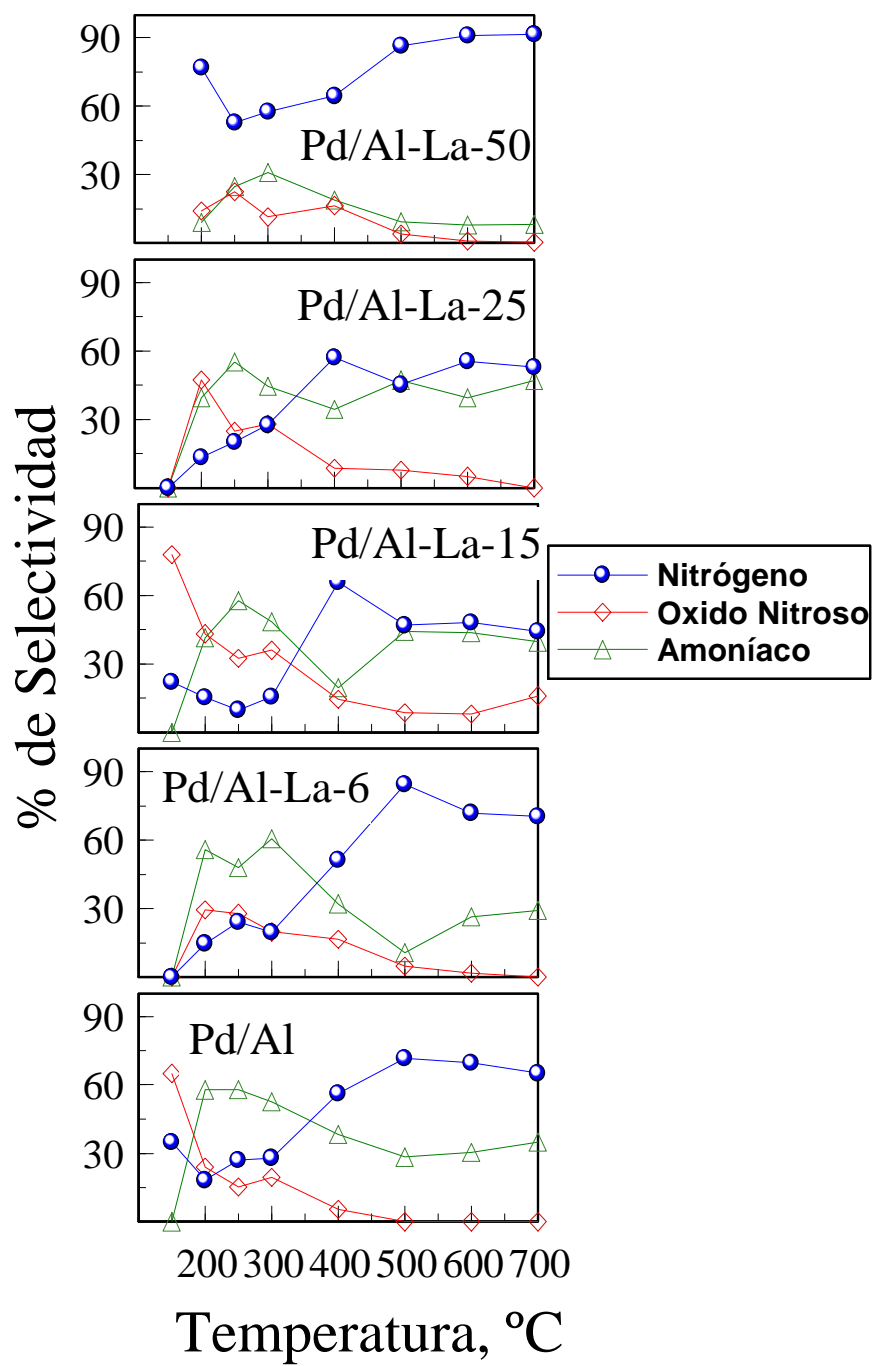


Fig. 5.15 % de Selectividad en la reducción de NO con H₂ (NO/H₂ = 1) sobre catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃.

Conclusiones

En este trabajo de tesis doctoral se estudiaron algunas propiedades fisicoquímicas de catalizadores Pd soportados en óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados por sol-gel y coprecipitación a partir de precursores orgánicos a fin de comprender un poco mejor las propiedades catalíticas en la reacción de reducción de NO con H_2 .

La preparación de los óxidos binarios por el método de coprecipitación a partir de precursores orgánicos permitió estudiar la influencia del método de preparación sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas. La variación en la concentración de lantana en los óxidos binarios fue determinante a fin de estudiar sistemáticamente el efecto de la composición del soporte sobre las propiedades fisicoquímicas del catalizador su relación con la actividad y selectividad catalíticas.

Del análisis de los resultados experimentales se obtuvieron las siguientes conclusiones:

Las propiedades texturales, estructurales, estado de oxidación, reducibilidad, oxidación y desorción de los catalizadores de Pd soportados en óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, así como la selectividad catalítica en la reducción de NO con H_2 se modifican con la concentración de La_2O_3 en los óxidos binarios.

1. Los óxidos binarios preparados por sol-gel y catalizadores de Pd tuvieron una área superficial específica máxima para el 15 % en peso de La_2O_3 . Para los materiales preparados por coprecipitación, el máximo en el área superficial específica fue observado en el 6 % en peso de La_2O_3 . Este aumento en el área superficial indica que la lantana actúa como un promotor textural de la alúmina para concentraciones ≤ 15 % en peso. Esta propiedad podría estar relacionada con la alta dispersión de La_2O_3 en la alúmina y con el cambio estructural de los óxidos binarios. Esta afirmación es soportada por el hecho de que a concentraciones menores al 15 % en peso de La_2O_3 , los materiales presentan una estructura similar a la de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el lantano se encuentra altamente disperso, mientras que a mayor concentración los óxidos presentan una estructura amorfa.

2. Las características estructurales de los óxidos binarios preparados por sol-gel y catalizadores de Pd dependen de la concentración de lantana. Para concentraciones menores al 15 % en peso de La_2O_3 , los materiales presentan una estructura similar a la de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para altas concentraciones, estos materiales presentan una estructura amorfa, típica de los materiales desordenados. La baja cristalinidad de los óxidos binarios sugiere que los componentes en los materiales se encuentran homogéneamente mezclados a nivel molecular. Las características estructurales de los óxidos binarios y catalizadores preparados por coprecipitación fueron similares a las de los materiales preparados por sol-gel sugiriendo la alta dispersión del La_2O_3 en la alúmina. La alta dispersión del La_2O_3 en los materiales preparados por coprecipitación fue corroborada por la alta energía de amarre de los espectros de XPS $3d_{5/2}$ para el La en los óxidos binarios, la cual es típica de la presencia de iones La^{3+} altamente dispersos en la alúmina.

3. El estudio de las características estructurales de los óxidos binarios Al_2O_3 - La_2O_3 preparados por sol-gel mediante funciones de distribución radial, muestra que en este tipo de materiales hay diferentes tipos de enlaces a los encontrados en los óxidos simples. Además de las distancias de enlace Al-O y La-O correspondientes a γ - Al_2O_3 y La_2O_3 , hay presencia de distancias de enlace Al-O-La características de los óxidos mixtos y Al-O-La-Al correspondientes a la fase tipo perovskita (LaAlO_3). Para el óxido binario Al-La-50, la estructura es diferente, ya que además de las distancias encontradas en los óxidos con menor concentración de lantana aparecen distancias de enlace Al-O-La-Al-Al-Al, las cuales podrían corresponder a la fase β -alúmina de lantano ($\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$). La presencia de esta fase en el óxido Al-La-50 fue corroborada mediante estudios de HRTEM. La formación de la fase $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ es atribuida a la interacción entre la fase tipo perovskita (LaAlO_3) y la alúmina.

4. Tal interacción entre los cationes La^{3+} y la alúmina en los óxidos binarios preparados por sol-gel para formar las fases LaAlO_3 y $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ existe como corroborado por el desplazamiento de la banda de absorción por aproximadamente 220 Å hacia mayor longitud de onda en los espectros UV-Vis y el aumento en intensidad de banda con la concentración de lantano. En los óxidos binarios preparados por coprecipitación, con excepción del óxido Al-La-50, dicha interacción es más baja como mostrado por sus espectros de UV-Vis.

5. Estudios de XPS indican la presencia de dos estados de oxidación para La_2O_3 , uno que corresponde al La_2O_3 monocristalino (de bulto) y otro atribuido a la presencia de cationes $\text{La}^{(3-\delta)+}$ deficientemente coordinados en la superficie y/o en regiones con defectos

de red estructurales. La presencia de cationes $\text{La}^{(3-\delta)+}$ de baja coordinación podría estar relacionada con la presencia de vacancias de anión de oxígeno. Los espectros $3d_{5/2}$ del La en los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados por coprecipitación presentan energías de amarre más altas que las reportadas para La_2O_3 . Estos valores de energía de amarre son atribuidos a la presencia de lantano altamente disperso en la alúmina y a la presencia de cationes superficiales $\text{La}^{(3-\delta)+}$ de baja coordinación.

6. Si bien la estructura de los catalizadores calcinados es similar a la correspondiente de los óxidos binarios debido a la baja concentración de Pd (0.3 % en peso) y a la alta dispersión de La_2O_3 en la alúmina, en los catalizadores reducidos a alta temperatura se detectó la presencia de especies de Pd metálico y aleación Pd_3La . Estas especies presentan tamaños de partícula de aproximadamente 77 y 130 Å sugiriendo alguna sinterización de las partículas de Pd pequeñas. Sin embargo, la sinterización de las partículas de aleación Pd_3La fue mucho menor, estando presentes también en una proporción de hasta un 25 % con tamaños ≤ 20 Å. El grado de sinterización del Pd no se incrementa por recalcinación de la muestra en la presencia de vapor de agua, seguido por reducción en H_2 a 400 °C. La presencia de especies de aleación Pd_3La confirma la existencia de una interacción fuerte entre las especies Pd y La_2O_3 del soporte.

7. Los perfiles de TPR de los catalizadores Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados por sol-gel son consistentes con la reducción de los cristallitos de PdO (de bulto) en dos etapas a 100 y 150 °C. Al recalcar las muestras, las propiedades de reducibilidad se modifican. Aparece un pico de reducción en el intervalo 360-450 °C, el cual es atribuido a una fase superficial bidimensional de Pd interaccionando fuertemente con La_2O_3 del soporte. El grado de reducibilidad de los catalizadores depende de la concentración de lantano. Por ejemplo, a baja concentración (< 15 % en peso), la mayoría de las especies de PdO existe como cristales de PdO (bulto). Mientras que a alta concentración predominan las especies de PdO (60-70 %) que interaccionan fuertemente con el La_2O_3 del soporte en el complejo superficial formado.

8. Los catalizadores Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados por coprecipitación tuvieron características de reducibilidad similares a los preparados por sol-gel en cuanto a la reducción de PdO (bulto) y a la reducción de la fase de PdO superficial. Sin embargo, en general hay más baja interacción entre el Pd y La_2O_3 del soporte con respecto a los

catalizadores preparados por sol-gel como lo indica los cálculos de consumo de hidrógeno. En contraste, aparecen picos de reducción bien definidos en el intervalo de 670-850 °C para alta concentración de lantana (≥ 15 % en peso) los cuales podrían ser atribuidos a la reducción de espinelas formadas por la interacción de impurezas de Fe_2O_3 contenidas en el precursor de la alúmina.

8. La formación de la fase de PdO superficial se atribuye a la redispersión o esparcimiento del PdO (bulto) por la interacción fuerte con La_2O_3 del soporte, la cual fue obtenida por recalcinación de las muestras. Esto se confirma mediante experimentos de DTA simulando un segundo proceso de calcinación, mostrando evidencia de la temperatura de transición (≈ 330 °C) de los cristalitas de PdO. Esta temperatura es próxima a la temperatura de Tammann (≈ 320 °C) para la movilidad de los átomos de Pd superficiales y es más baja que la reportada (≈ 350 °C) para la redispersión o esparcimiento de PdO en ambientes oxidantes. Este evento no es observado en el catalizador Pd/ Al_2O_3 , sugiriendo que la redispersión o esparcimiento de PdO es favorecido por la interacción fuerte con el La_2O_3 , lo cual sustenta la formación de una fase de PdO superficial durante la recalcinación.

9. El evento de redispersión o esparcimiento de PdO en los catalizadores se corrobora mediante experimentos de TPO de los catalizadores simulando un segundo proceso de calcinación bajo condiciones oxidantes. El débil consumo de oxígeno en el catalizador Pd/Al es consistente con la oxidación de PdO a PdO_2 . Sin embargo, en los catalizadores Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 aparece un pico de oxidación intenso alrededor de 280 °C y el consumo de oxígeno esta en exceso (≈ 1.5 veces) del requerido para oxidar PdO a PdO_2 , lo cual sugiere que este evento de oxidación podría deberse a la formación de un complejo PdO_x - La_2O_3 rico en oxígeno o al relleno de vacancias de oxígeno presentes en la estructura de La_2O_3 .

10. Experimentos de TPO de los catalizadores Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 reducidos indican que la interacción fuerte entre Pd y La_2O_3 promueve la oxidación de Pd a bajas temperaturas (≈ 150 °C) para concentraciones de lantana mayores al 15 % en peso.

11. Los perfiles de TPD de NO de los catalizadores Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 muestran que la interacción fuerte entre Pd y La_2O_3 promueve la adsorción disociativa de NO principalmente a bajas temperaturas (< 250 °C).

12. El La_2O_3 modifica la actividad y selectividad de los catalizadores de Pd en la reducción de NO con H_2 . La recalcinación de los catalizadores tiene un efecto promotor sobre la actividad catalítica debido a que origina una mayor interacción entre el Pd y La_2O_3 del soporte. De esta observación se infiere que la capacidad del catalizador para la disociación de NO se incrementa por la formación del complejo superficial Pd- La_2O_3 . La reducción en H_2 a alta temperatura mejora aún más la actividad catalítica y la conversión máxima se logra a 150 °C. La selectividad de los catalizadores es función de la relación molar de NO/ H_2 , de la concentración de La_2O_3 en los óxidos binarios y del grado de interacción entre el Pd y La_2O_3 . Se obtuvo alta selectividad a N_2 (60-75 %) a temperaturas más bajas que 250 °C en los catalizadores con alta concentración de lantana. Para más altas temperaturas, se encontraron condiciones para las cuales la selectividad a N_2 es prácticamente del 100%.

13. La alta selectividad a N_2 de los catalizadores Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 preparados por sol-gel sugiere que ellos tienen alta capacidad para adsorber disociativamente el NO por la creación de nuevos sitios de adsorción a través de la formación de una fase de Pd superficial bidimensional interaccionando fuertemente con las especies de lantana del soporte. Estos sitios de adsorción podrían ser vacancias de anión de oxígeno localizadas en la interface del complejo Pd- La_2O_3 , las cuales podrían ser creadas y regeneradas por contacto con H_2 disociado por paladio.

14. A diferencia de los catalizadores Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 preparados por sol-gel, en los catalizadores preparados por coprecipitación se observa un aumento en la selectividad a N_2 (70-75%) principalmente a altas temperaturas (> 300 °C) para concentraciones de $\text{La}_2\text{O}_3 \geq 6$ % en peso. La escasa formación de N_2 a bajas temperaturas se correlaciona con la débil interacción entre las especies Pd y La_2O_3 . Cuando la relación molar de NO/ $\text{H}_2 = 1$, el comportamiento en la selectividad es similar al mostrado en los catalizadores preparados por sol-gel, sin embargo generalmente la selectividad a N_2 es más baja en los catalizadores preparados por coprecipitación.

15. En resumen, sugerimos que el papel del La_2O_3 en los catalizadores Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 preparados por sol-gel es promover la redispersión o esparcimiento del paladio por la interacción fuerte con el soporte, y promover tanto la oxidación del Pd como la disociación de NO a temperaturas más bajas favoreciendo la formación de N_2 .

Tabla que compara el estado de la investigación sobre catalizadores de Pd soportados en Al₂O₃ modificado con La₂O₃ y su relación con la reducción de NO y los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral sobre catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ preparados por sol-gel.

SISTEMA CATALITICO	REFERENCIAS EN LA PRESENTE TESIS	COMENTARIOS
0.05-2.0 g/l de Pd/La ₂ O ₃ /α-Al ₂ O ₃	Muraki et al. [11-13]	Muraki <i>et al.</i> , reportaron primeramente que la adición de La ₂ O ₃ a los catalizadores de Pd incrementa la conversión de NO bajo condiciones reductoras (GHSV = 30,000 h ⁻¹). <u>Dicho hallazgo lo atribuyeron a que la presencia de La quizás debilita la fuerza de adsorción de hidrocarburos sobre el Pd. Estos autores no reportaron resultados de selectividad catalítica.</u>
7-8 % en peso de Pd/Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	Valden et al. [81]	Valden <i>et al.</i> estudiaron la adsorción de NO y CO sobre catalizadores de Pd manufacturados industrialmente. <u>No se describe la preparación de los materiales La₂O₃-Al₂O₃. Se encontró que el La₂O₃ modifica la adsorción de CO, pero no se encontró una evidencia real de la promoción de La₂O₃ para la disociación de NO.</u>

<p>4.6% en peso de Pd 715% en peso La₂O₃/Al₂O₃</p>	<p>Hoelles et al. [75]</p>	<p>Hoelles <i>et al.</i> estudiaron la influencia de CeO_x y La₂O₃ sobre la cinética de reducción de NO por CO sobre catalizadores de Pd y R soportados en Al₂O₃. <u>Estos autores encontraron que la Adición de CeO_x o La₂O₃ cambian los parámetros cinéticos, sugiriendo que tanto el CeO_x como La₂O₃ facilita la disociación de NO, pero no dan una explicación de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores responsables para la disociación.</u></p>
<p>0.3% en peso de Pd//Al₂O₃-xLa₂O₃(x = 0,2,6,15,25,50 % en peso de La₂O₃)</p>	<p>Barrera et al. Appl. Catal. B: Env. 34 (2001) 97-111</p>	<p>En el presente trabajo de Tesis Doctoral se encontró en catalizadores Pd/Al₂O₃-La₂O₃ preparados por sol-gel, que la selectividad a N₂ en la reducción de NO con H₂ (GHSV = 58,000 - 72,000 h⁻¹) depende del grado de interacción entre las especies Pd y La₂O₃. En este trabajo se encontraron condiciones para las cuales la selectividad a N₂ es prácticamente el 100 % bajo condiciones reductoras. Un hallazgo importante es que los catalizadores preparados por sol-gel tienen alta selectividad a N₂ (60-75 %) a bajas temperaturas (< 250 °C) principalmente para alta concentración de La₂O₃. Tal mejoramiento en la selectividad a N₂ la atribuimos a la formación de una fase de Pd superficial bidimensional interaccionando fuertemente con el La₂O₃ del soporte. Esta fase se forma por la redispersión o esparcimiento del Pd originada por el efecto de la interacción fuerte con el La₂O₃. También se encontró que el La₂O₃ promueve tanto la oxidación del Pd como la disociación de NO a más bajas temperaturas favoreciendo la formación a N₂.</p>

Trabajo futuro

En el presente trabajo de tesis doctoral se obtuvieron catalizadores con alta selectividad a N_2 en condiciones reductoras totales, principalmente para alta concentración de lantana. Un hallazgo importante en este trabajo es que los catalizadores $Pd/Al_2O_3-La_2O_3$ preparados por sol-gel tienen alta selectividad a N_2 a temperaturas más bajas ($< 250\text{ }^\circ\text{C}$) que los catalizadores de solo Pd/Al_2O_3 , indicando su potencial para la disociación de NO. Tal propiedad la atribuimos a la interacción fuerte entre el Pd y La_2O_3 a través de una fase superficial formada. En un trabajo futuro se propone dilucidar la estequiometría del complejo superficial formado.

Sobre la formación del complejo superficial $Pd-La_2O_3$, en este trabajo se encontró que el La_2O_3 promueve la redispersión o esparcimiento del Pd por efecto de la interacción fuerte con el soporte. Queda abierto dilucidar para un trabajo futuro, las condiciones fisicoquímicas y del método de preparación necesarias para la formación de esa fase.

En el presente trabajo se propuso que son las vacancias de oxígeno de la red del La_2O_3 situadas en la interface $Pd-La_2O_3$ las responsables para la disociación de NO y la formación de N_2 . Si bien hay controversia sobre si son las especies de lantana reducidas, las especies superficiales $La^{(3-\delta)+}$ deficientemente coordinadas o las vacancias de oxígeno, las responsables del efecto de promoción de La_2O_3 , las tres explicaciones podrían estar ligadas y a la vez, por supuesto, estar relacionadas con una deslocalización de la carga electrónica en la red de La_2O_3 . Estas interpretaciones deberán dilucidarse y unificarse en un trabajo futuro.

La alta selectividad a N_2 obtenida a bajas temperaturas ($NO/H_2 = 0.5$) y en casi todo el intervalo de temperaturas estudiado en el caso de $NO/H_2 = 1$, indica la alta capacidad del sistema catalítico $Pd/Al_2O_3-La_2O_3$ para disociar el NO en condiciones reductoras totales. Está abierta la perspectiva de mejorar el sistema catalítico y estudiar la reacción catalítica bajo condiciones oxidantes a fin de conducirlo a una aplicación práctica en los convertidores catalíticos automotrices.

APÉNDICE A

A.1 Análisis cualitativo de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

Fig. A.1 Análisis por WDXS de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparada por sol-gel

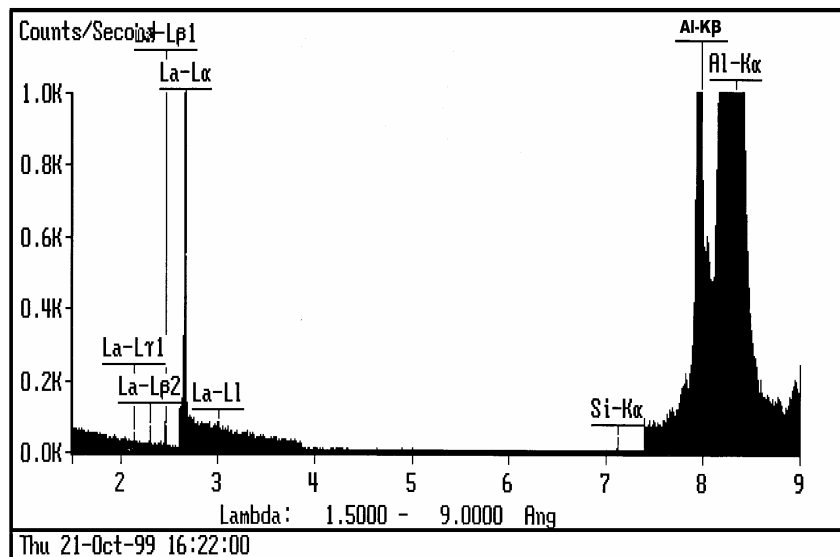
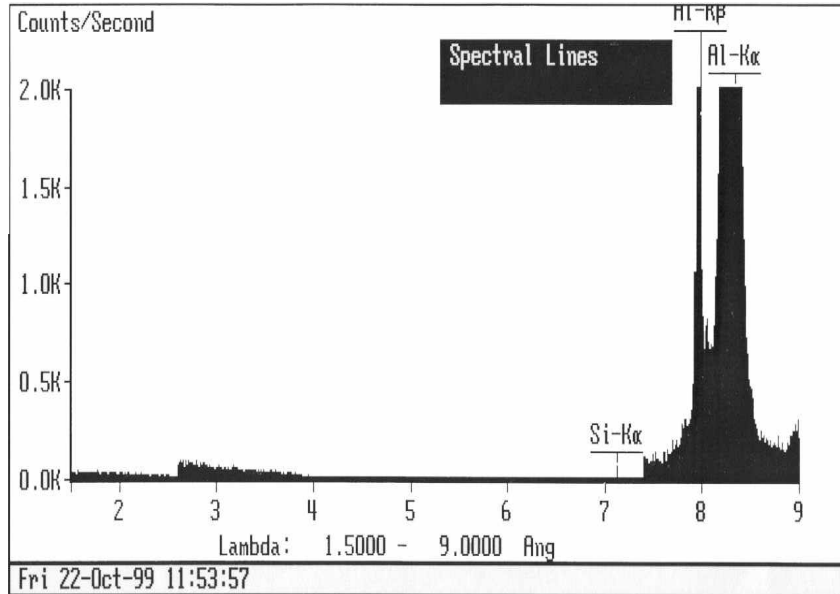


Fig. A.2 Análisis por WDXS de Al-La-6 preparado por sol-gel

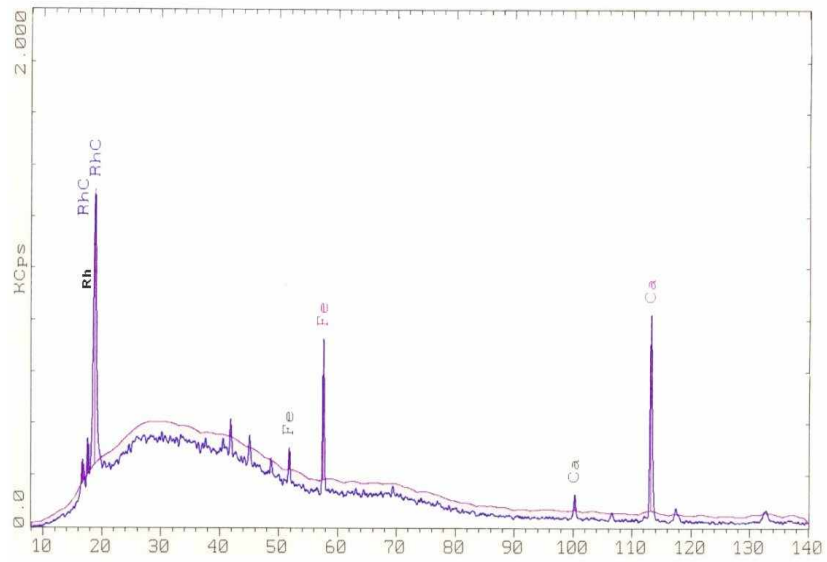


Fig. A.3 Análisis cualitativo por fluorescencia de rayos-X de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparada por sol-gel.

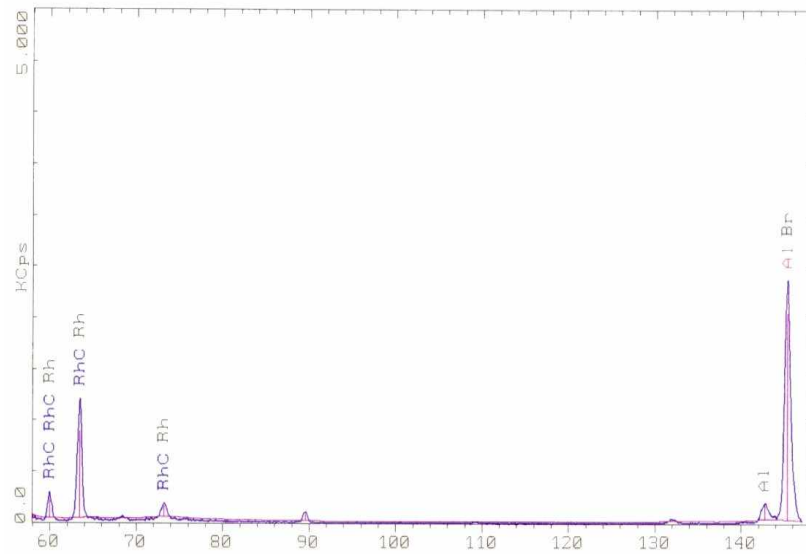


Fig. A.4 Análisis cualitativo por fluorescencia de rayos-X de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparada por sol-gel.

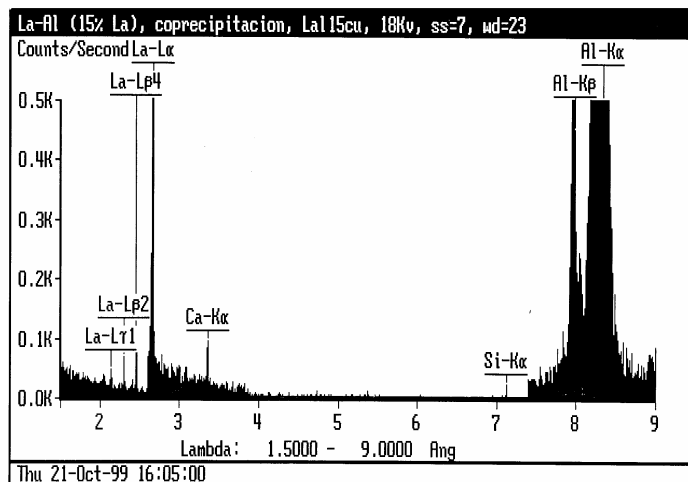
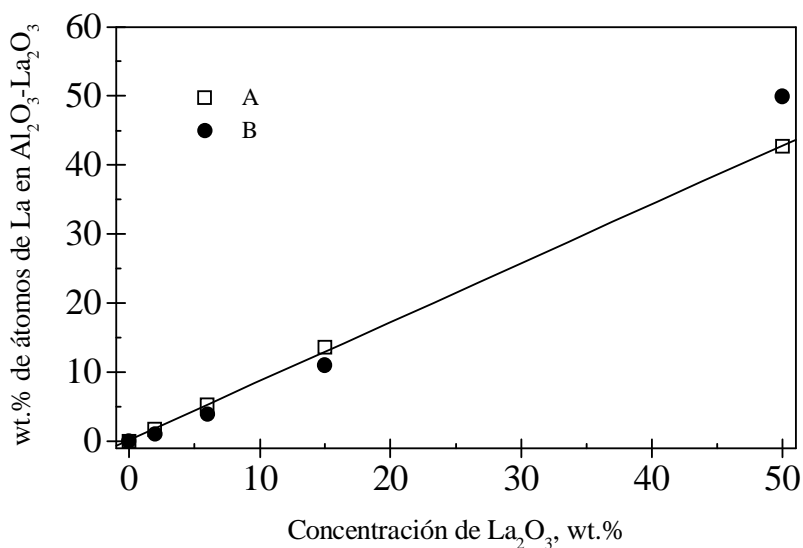


Fig. A.5 Análisis por WDXS de Al-La-15 preparado por coprecipitación

A.2 Análisis cuantitativo de los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ por WDXS.

El método se basa en la aplicación de estándares y el programa ZAF (Z = número atómico, A = Absorción, F = fluorescencia)[188-190]. En las figuras 1-3 se compara el % en peso de átomos de La, Al y O calculados teóricamente para los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ con el correspondiente determinado por WDXS.

Fig. A.6 % en peso de átomos de La en los óxidos binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ preparados por sol-gel: (A) cálculo teórico, (B) WDXS.



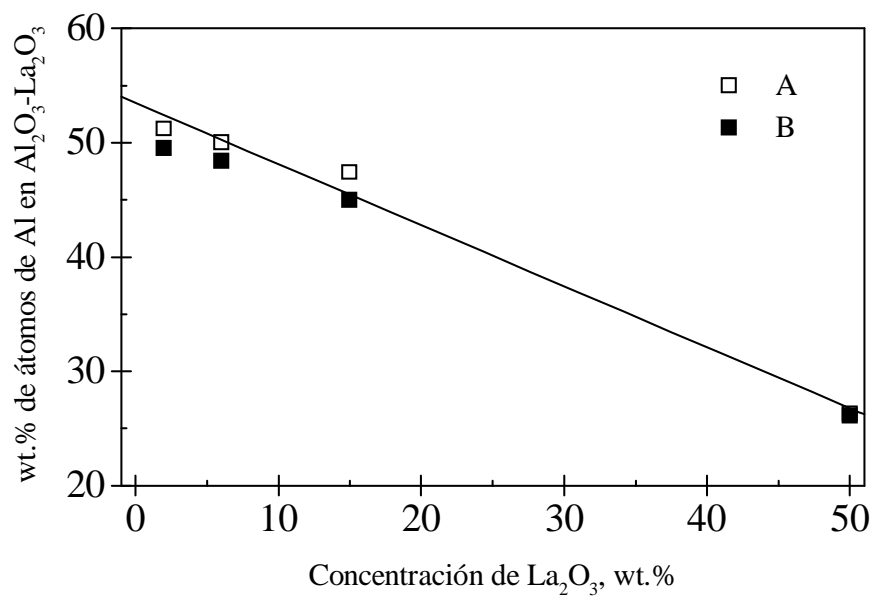
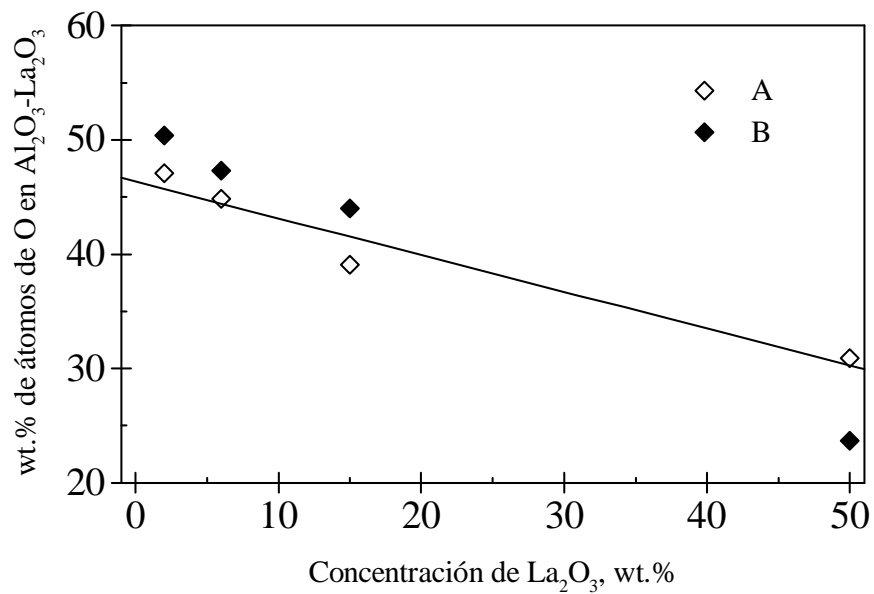


Fig. A.7 % en peso de átomos de Al en los óxidos binarios Al₂O₃-La₂O₃ preparados por sol-gel: (A) cálculo teórico, (B) WDXS.

Fig. A.8 % en peso de átomos de O en los óxidos binarios Al₂O₃-



La₂O₃ preparados por sol-gel: (A) cálculo teórico, (B) WDXS.

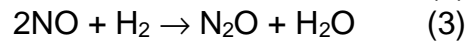
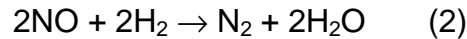
A.3. Cálculo del % de conversión de NO en la reducción de NO con H₂.

$$\% \text{ Conversión de NO} = \frac{[\text{NO}]_E - [\text{NO}]_S}{[\text{NO}]_E} \times 100 \quad (1)$$

Donde: [NO]_E y [NO]_S son las concentraciones de NO en la alimentación y a la salida del reactor respectivamente, a temperatura constante.

A.4. Cálculo del % de selectividad en la reducción de NO con H₂.

El % de selectividad en la reducción de NO con H₂ se calculó de acuerdo a las ecuaciones propuestas por Mergler y Niuwenhuys [89] para la reducción de NO con H₂ sobre catalizadores de metales nobles en sistemas de reacción de flujo continuo a la presión atmosférica:



La selectividad para cada uno de los productos tomando en cuenta la estequiometría de las reacciones, está dada por las siguientes ecuaciones [89]:

$$S_{\text{N}_2} = \frac{2 \cdot Y_{\text{N}_2}}{2 \cdot Y_{\text{N}_2} + 2 \cdot Y_{\text{N}_2\text{O}} + Y_{\text{NH}_3}} \quad (5)$$

$$S_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{2 \cdot Y_{\text{N}_2\text{O}}}{2 \cdot Y_{\text{N}_2} + 2 \cdot Y_{\text{N}_2\text{O}} + Y_{\text{NH}_3}} \quad (6)$$

$$S_{\text{NH}_3} = \frac{Y_{\text{NH}_3}}{2 \cdot Y_{\text{N}_2} + 2 \cdot Y_{\text{N}_2\text{O}} + Y_{\text{NH}_3}} \quad (6)$$

Donde: $Y_x = N_x/N_0$; Y_x es el rendimiento de cada producto, definido como el número de moles del producto x (N_x) dividido por el número de moles de reactivo alimentado (N_0), $Y_x = N_x/N_0$.

Substituyendo la definición de rendimientos en cada una de las ecuaciones de selectividad tenemos:

$$SN_2 = \frac{2(NN_2/NNO_0)}{2(NN_2/NNO_0) + 2(NN_2O/NNO_0) + (NNH_3/NNO_0)} \quad (7)$$

$$SN_{2O} = \frac{2(NN_2O/NNO_0)}{2(NN_2/NNO_0) + 2(NN_2O/NNO_0) + (NNH_3/NNO_0)} \quad (8)$$

$$SN_{H_3} = \frac{2(NNH_3/NNO_0)}{2(NN_2/NNO_0) + 2(NN_2O/NNO_0) + (NNH_3/NNO_0)} \quad (9)$$

Factorizando y eliminando $1/NNO_0$ en las tres ecuaciones tenemos:

$$SN_2 = \frac{2NN_2}{2NN_2 + 2NN_2O + NNH_3} \quad (10)$$

$$SN_{2O} = \frac{2NN_2O}{2NN_2 + 2NN_2O + NNH_3} \quad (11)$$

$$SN_{H_3} = \frac{NNH_3}{2NN_2 + 2NN_2O + NNH_3} \quad (12)$$

Si la formación de productos está dada en concentraciones molares para un flujo volumétrico de gas constante, las selectividades pueden denotarse en concentraciones molares:

$$SN_2 = \frac{2[N_2]_{\text{producto}}}{2[N_2] + 2[N_2O] + [NH_3]} \quad (13)$$

$$SN_{2O} = \frac{2[N_2O]_{\text{producto}}}{2[N_2] + 2[N_2O] + [NH_3]} \quad (14)$$

$$SN_{H_3} = \frac{[NH_3]_{\text{producto}}}{2[N_2] + 2[N_2O] + [NH_3]} \quad (15)$$

El % de selectividad está dado por:

$$\% S_i = \frac{S_i}{SN_2 + SN_{2O} + SN_{H_3}} \times 100 \quad (16)$$

Donde i es el producto N_2 , N_2O y NH_3 . Substituyendo las ecuaciones 13, 14 y 15 en la expresión 16 y factorizando obtenemos las expresiones para la selectividad:

$$\% SN_2 = \frac{2[N_2]_{\text{producto}}}{2[N_2] + 2[N_2O] + [NH_3]} \times 100 \quad (17)$$

$$\% SN_{2O} = \frac{2[N_2O]_{\text{producto}}}{2[N_2] + 2[N_2O] + [NH_3]} \times 100 \quad (18)$$

$$\% SN_{H_3} = \frac{[NH_3]_{\text{producto}}}{2[N_2] + 2[N_2O] + [NH_3]} \times 100 \quad (19)$$

Bibliografía

- [1]. J.S. Helpburn, in "Proceedings of the February Congress of Soc. of Autom. Eng., Detroit, 1994" SAE *Paper* 941058 (1994).
- [2]. T. Skiba, S. Kimura, H. Yamamoto, A. Okada, in "Proceedings, International Forum on Environmental Catalysis, Tokio, 1993.
- [3]. J.C. Summers, W.B. Williams, Am. Chem. Soc. Sym. Ser. 552 (1994) 9.
- [4]. D. Ciuparau, A. Bensalem, L. Pfefferle, Appl. Catal., B 26 (2000) 241.
- [5]. D.D. Beck, J.W. Sommers, Appl. Catal., B 6 (1995) 185.
- [6]. B.H. Engler, D. Lindner, E.S. Lox, A. Shafer-Singlinger, K. Ostgate, in "Catalysis and Automotive Pollution Control III" (A. Frennet and J.M. Bastin Eds.), Vol. 96, p. 441., Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [7]. Z. Yang, X. Chen, G. Niu, Y. Liu, M. Bian, A. He, Appl. Catal. B 29 (2001) 185.
- [8]. R.M. Heck, R.J. Farrauto, in "Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology", Van Nostrand Reinhold, New York, 1995.
- [9]. D. Lindner, E.S. Lox, R. Van Yperen, K. Ostgathe, T. Kreuzer, SAE Technical Paper Series, 960802 (1996).
- [10]. D. Lindner, E.S. Lox, R. Van Yperen, K. Ostgathe, T. Kreuzer, Stud. Surf. Sci. Catal. 96 (1995) 441.
- [11]. H. Muraki, SAE Technical Paper, 9 (1991) 10842.
- [12]. H. Muraki, K. Yokota, Y. Fujitani, Appl. Catal., 48 (1989) 93.
- [13]. H. Muraki, H. Shinjoh, H. Sobukawa, K. Yokota, Y. Fujitani, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 25 (1986) 202.
- [14]. S. Subramanian, R.J. Kudla, C.R. Peters, M.S. Chattha, Catal. Lett. 16 (1992) 323.
- [15]. H. Shaper, E.B.M. Doesburg, P.H.M. de Corte, L.L. van Reijen, Solid State Ionics 16 (1985) 261.
- [16]. F. Oudet, P. Courtine, A. Vejux, J. Catal., 114 (1988) 112.
- [17]. B. Béguin, E. Garbowski, M. Primet, Appl. Catal. 75 (1991) 119.
- [18]. K. Tadanaga, H. Kobayashi, T. Minami, J. of Non-Crystalline Solids 225 (1998) 230.

- [19]. L. Wachowski, P. Kirszensztejn, R. Lopatka, B. Czajka, *Mater. Chem. Phys.* 37 (1994) 29.
- [20]. H. Arai, M. Machida, *Appl. Catal. A* 138 (1996) 161.
- [21]. A.F. Ahlstrom-Silversand, C.U. Ingemar Odenbrand, *Appl. Catal.* 153 (1997) 157.
- [22]. T.Y. Chou, C.H. Leu, C.T. Yeh, *Catal. Today* 26 (1995) 53.
- [23]. The Role of Sulfur in Engine Exhaust Emissions Control, J.J. Mooney Engelhard Corporation Enviromental Technologies Group, National Petroleum Refiners Association Meetings, San Antonio, Texas, U.S.A, March 28, 2000, p.7.
- [24]. N.S. Fígoli, P.C. L'Argentiere, A. Arcoya, X.L. Seoane, *J. of Catal.* 155 (1995) 95
- [25]. F.P. Netzer and E. Bertel, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, North-Holland Publishing Co., Chap. 43, p. 285, 1982.
- [26]. M. P. Rosynek, *Catal Rev. Sci. Eng.* 16(1) (1977) 111.
- [27]. S.J. Huang, A.B. Walters, M.A. Vannice, *J. of Catal.* 192 (2000) 29.
- [28]. B. Klingenberg, M.A. Vannice, *Appl. Catal. B* 21(1999) 19.
- [29]. C. Shi, A.B. Walters, M.A. Vannice, *Appl. Catal. B* 14 (1997) 175.
- [30]. S.J. Huang, A.B. Walters, M.A. Vannice, *Appl. Catal. B* 26 (2000) 101.
- [31]. J.S. Church, N.W. Cant, D.L. Trimm, *Appl. Catal. A* 101 (1993) 105.
- [32]. X. Jiang, R. Zhou, P. Pan, B. Zhu, X. Yuan, X. Zheng, *Appl. Catal. A* 150 (1997) 131.
- [33]. T.E. Hoost, K. Otto, *Appl. Catal. A* 92 (1992) 39.
- [34]. D.D. Beck, J.W. Sommers, C.L. DiMaggio, *Appl. Catal. B* 3 (1994) 205.
- [35]. G. Groppi, C. Cristiani, L. Lietti, C. Ramella, M. Valentini, P. Forzatti, *Catal. Today* 50 (1999) 399.
- [36]. P.W. Park, J.S. Ledford, *Appl. Catal. B* 15 (1998) 221.
- [37]. K. Masuda, T. Sano, F. Mizukami, K. Kuno, *Appl. Catal. A* 133 (1995) 59.
- [38]. H. Cordatos, T. Bunluesin, R.J. Gorte, *Surf. Sci.* 323, 219 (1995).
- [39]. A. Ogata, A. Obuchi, K. Mizuno, A. Ohi, H. Ohuchi, *J. of Catal.* 144 (1993) 452.
- [40]. T.E. Hoost, K. Otto, K.A. Laframboise, *J. of Catal.* 155 (1995) 303.
- [41]. M. Kakihana, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 6 (1996) 7.
- [42]. D.A. Ward, E.I. Ko, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 34.

- [43]. J. Noh, O-B. Yang, D.H. Kim, S.I. Woo, *Catal. Today* 53 (1999) 575.
- [44]. C. Hoang-van, R. Harivololona, B. Pommier, in: G. Poncelet et al. (Eds.), *Preparation of Catalysis VI*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Vol. 91 (1995) 435.
- [45]. V.I. Pârvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Today* 46, (1998) 233.
- [46]. J.C. Schlatter, K.C. Taylor, *J. Catal.* 49 (1977) 42.
- [47]. H.S. Gandhi, A.G. Piken, H.K. Stepien, M. Shelef, R.G. Delosh, M.E. Heyde, SAE (Society of Automotive Engineers), 1977, Paper 770196.
- [48]. J.H. Jones, J.T. Summer, K. Otto, M. Shelef, E.E. Weaver, *Environ. Sci. Technol.* 5, (1971) 790.
- [49]. G.L. Bauerle, G.R. Service, K. Nobe, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 11 (1972) 54.
- [50]. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, ©VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, (Federal Republic of Germany), 1997.
- [51]. B.H. Engler, E.S. Lox, K. Ostgathe, T. Ohata, K. Tsuchitani, S. Ichihara, H. Onoda, G.T. Garr, D. Psaras, *Technical Paper Series 940928*, Society of Automotive Engineers, Warrendale, 1994.
- [52]. G.P. Gross, W.F. Biller, D.F. Green, K.K. Kearby, U.S. *Patent*, 3 370 914, Feb. 1968.
- [53]. H.S. Gandhi, H.C. Yao, H.K. Stepien, *ACS Symposium Series*, 178 (1982) 143.
- [54]. J.C. Summers, J.P. Hiera, W.B. Williamson, SAE, 1991, Paper 911732.
- [55]. K.C. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 35 (4) (1993) 457.
- [56]. T.Y. Chou, C.H. Ler, C.T. Yeh, *Catal. Today* 26 (1995) 53.
- [57]. J. Summers, B. Williamson, *Environ. Catal.* 552 (1993) 94.
- [58]. M.F.M. Zwinkels, S.G. Jaras, P.G. Menon, T.A. Griffin, *Catal. Rev.* 35 (1993) 319.
- [59]. Oudet, F. Vejux, and P. Courtine, *Appl. Catal.* 50, 79 (1989).
- [60]. F. Oudet, E. Bordes, P. Courtine, G. Maxant, C. Lambert, and J.P. Guerlet, in "Catalysis and Automotive Pollution Control" (A. Crucq and A. Frennet, Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 30, p. 313. Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [61]. M. Farrandón and E. Björnbohm, *J. of Catal.* 200, (2001) 148.
- [62]. M.A. Härkönen, E. Aitta, A. Lahti, M. Luoma, and T. Maunula, SAE paper, 910846.
- [63]. H. Schaper, D.J. Amesz, E.B.M. Doesburg, and L.L. Van Reijen, *Appl. Catal.* 9, (1984) 129.
- [64]. H. Schaper, E.B.M. Doesburg and L.L. Van Reijen, *Appl. Catal.* 7 (1983) 211.

- [65]. S. Subramanian, M.S. Chattha and C.R. Peters, *J. of Mol. Catal.* 69 (1991) 235.
- [66]. F. Mizukami, K. Maeda, M. Watanabe, K. Masuda, T. Sano and K. Kuno, in A. Cruck (Editor), *Catalysis and Automotive Pollution Control II (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 71)*, Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 557.
- [67]. K. Masuda, M. Kawai, K. Kuno, N. Kachi, F. Mizukami, in G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange and B. Delmon (Editors), *Preparation of Catalysis V*, Elsevier, Amsterdam, (1991) 229.
- [68]. M. Bettman, R.E. Chase, K. Otto and W.H. Eber, *J. of Catal.* 117, (1989) 447.
- [69]. L.P. Haack, J.E. De Vries, K. Otto, M.S. Chattha, *Appl. Catal. A.* 82 (1992) 199.
- [70]. L. Washowski, P. Kirszensztjn, R. Lopatka, B. Czajka, *Mater. Chem. Phys.* 37 (1994) 29.
- [71]. L.J. Alvarez, J.F. Sanz, M.J. Capitán, and J.A. Odriozola, *Catal. Lett.* 21 (1993) 89.
- [72]. A. Vazquez, T. López, R. Gómez, X. Bokhimi, *J. of Mol. Catal. A.* 167 (2001) 91.
- [73]. J.S. Church, N.W. Cant and D.L. Trimm, *Appl. Catal. A.* 101 (1993) 105.
- [74]. X. Jiang, R. Zhou, P. Pan, B. Zhu, X. Yuan, X. Zheng, *Appl. Catal. A.* 150 (1997) 131.
- [75]. J. H. Holles, M. A. Switzer and R.J. Davis, *J. of Catal.* 190, (2000) 247.
- [76]. L.P. Haack, C.R. Peters, J.E. de Vries and K. Otto, *Appl. Catal. A.* 87 (1992) 103.
- [77]. R.F. Hicks, Q.J. Yen and A.T. Bell, *J. Catal.*, 89 (1984) 498.
- [78]. Ch. Sudhakar and M.A. Vannice, *J. Catal.* 95 (1985) 227.
- [79]. R. Kieffer, A. Kiennemann, M. Rodríguez, S. Bernal and J.M. Rodríguez-Izquierdo, *Appl. Catal.* 42 (1988) 77.
- [80]. D.J. Pettigrew, D.L. Trimm and N.W. Cant, *Catal. Lett.* 28 (1994) 313.
- [81]. M. Valden, R.L. Keiski, N. Xiang, J. Pere, J. Aaltonen, M. Pessa, T. Maunula, A. Savimäki, A. Lahti, and M. Härkönen, *J. of Catal.* 161 (1996) 614.
- [82]. T.E. Hoost and K. Otto, *Appl. Catal. A.* 92 (1992) 39.
- [83]. S. Subramanian, R.J. Kudla, C.R. Peters and M.S. Chattha, *Catal. Lett.* 16 (1992) 323.
- [84]. J.R. González-Velasco, J. Entrena, J.A. González-Marcos, J.I. Gutiérrez-Ortiz and M.A. Gutiérrez-Ortiz, *Appl. Catal. B.* 3 (1994) 191.
- [85]. D.D. Beck, J. W. Sommers, and C. L. DiMaggio, *Appl. Catal. B.* 3 (1994) 205.

- [86]. G. Groppi, C. Cristiani, L. Lietti, C. Ramella, M. Valentini, P. Forzatti, *Catal. Today* 50 (1999) 399.
- [87]. M. Shelef, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 11 (1975) 1.
- [88]. R.L. Klimisch and G.J. Barnes, *Environ. Sci. Technol.*, 6(1972) 543.
- [89]. Y.J. Mergler, B.E. Nieuwenhuys, *Appl. Catal. B* 12 (1997) 95.
- [90]. M. Shelef, H.S. Gandhi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 13 (1974) 80.
- [91]. M. Shelef, H.S. Gandhi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 11 (1972) 393.
- [92]. K.C. Taylor, R.L. Klimisch, *J. of Catal.* 30 (1973) 478.
- [93]. T.P. Kobylinski, B.W. Taylor, *J. of Catal.* 33 (1974) 376.
- [94]. A. Obuchi, M. Nakamura, A. Ogato, K. Mizuno, A. Ohi, H. Ohuchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1150.
- [95]. H. Komiyama, *Petrotech (Tokio)* 5 (1982) 922.
- [96]. R. Burch, S. Scire, *Catal. Lett.* 27 (1994) 177.
- [97]. T.M. Salama, R. Ohnishi, T. Shido, M. Ichikawa, *J. Catal.* 162 (1996) 169.
- [98]. M. Ruwet, P. Grange, B. Delmon, Unpublished results.
- [99]. E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1953) 373.
- [100]. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Copyright, 1978.
- [101]. *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, A. Guinier, Dover Publications, Inc. New York, 1994.
- [102]. H. Mendel, *Acta Cryst.* 15 (1962) 113.
- [103]. Kittel, C. (1986) *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley, New York, Chapter 17.
- [104]. M. Taylor, *J. Appl. Cryst.* 12 (1979) 442.
- [105]. P. Caro, *Structure Electronique des Elements de Transition*, Presses Universitaires de France, Paris, 1976.
- [106]. A.G. Alvarez, R.D. Bonetto, D.M. Gueri, S. Plastino, L. Rebollo-Neira, *Powder Diffraction* 2 (1987) 220.
- [107]. D.M.A. Guérin, A.G. Alvarez, L.E. Rebollo Neira, A. Plastino and R.D. Bonetto, *Acta Cryst.* A42 (1986), 30.

- [108]. O. Glatter, *J. Appl. Cryst.* 14 (1981) 101.
- [109]. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* 41 (1998) 207.
- [110]. K. Kaneko, *J. Membr. Sci.* 96 (1994) 59.
- [111]. K. Maeda, F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, M. Watanabe, K. Masuda, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88(1) (1992) 97.
- [112]. A.J. Léonard, P.N. Semaille, and J.J. Fripat, *Proc. Br. Ceram. Soc.* 103 (1969).
- [113]. C. Boulesteix, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Ed. by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, © North Holland Publishing Co., Chap. 44, 1982.
- [114]. M. Gasgnier, *Phys. Stat. Sol. a* 57, (1980) 11.
- [115]. C. Boulesteix, P.E. Caro, M. Gasgnier and Ch. Henry La Blanchetais, *Acta Cryst.* B26 (1970b) 1043.
- [116]. C. Boulesteix, B. Pardo, L. Valiergne, P.E. Caro, M. Gasgnier and Ch. Henry La Blanchetais, *Phys. Letters A*32, 5 (1970c) 361.
- [117]. M.W. Shafer, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 1145.
- [118]. R.C. Ropp, B. Carroll, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 (7-8), (1980) 416.
- [119]. G. Crecelius, G.K. Wertheim, and D.N.E. Buchanan, *Phys. Review B* 18, 12 (1978) 18.
- [120]. A.J. Signorelli, and R.G. Hayes, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 81.
- [121]. J. Ledford, M. Houalla, A. Proctor, D. M. Hercules, and L. Petrakis, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6770.
- [122]. H.C. Siegmann, L. Schlapbach, and R.C. Brundle, *Phys. Rev. Lett.* 40 (1978) 972.
- [123]. R. Alvero, A. Bernal, I. Carrizosa and J.A. Odriozola, *Inorg. Chim. Acta*, 140 (1987) 45.
- [124]. M.J. Capitán, M.A. Centeno, P. Malet, I. Carrizosa, and J.A. Odriozola, A. Márquez and J. F. Sanz, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 4655.
- [125]. J. G. Nunan, H. J. Robota, M. J. Cohn and Steven A. Bradley, in A. Crucq (Editor), *Catalysis and Automotive Pollution Control II*, (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 71) Elsevier Sci. Pub. B.V., Amsterdam, 1991, p. 221.
- [126]. J.P. Janssens, A. Dick van Langeveld, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. A: General* 179 (1999) 229.

- [127]. P. Nortier and M. Soustelle, in A. Crucq and A. Frennet (Editors), *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Elsevier Sci. Pub. B.V., Amsterdam, 1987, p. 275.
- [128]. R.W. McCabe, R.K. Usmen, in: J.W. Hightower, W.N. Delgass, E. Iglesia, A.T. Bell (Eds.), *Proceedings of the 11th International Congress on Catalysis – 40th Anniversary*, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 101, Elsevier, Amsterdam, 1996, p. 355.
- [129]. H. Lieske, J. Volter, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1841.
- [130]. S. Fuentes, N.E. Bogdanchikova, G. Díaz, M. Peraza, G.C. Sandoval, *Catal. Lett.* 47 (1997) 27.
- [131]. F.B. Noronha, D.A.G. Aranda, A.P. Ordine, M. Schmal, *Catal. Today* 57 (2000) 275.
- [132]. F.B. Norhona, M. Primet, R. Frety, M. Schmal, *Appl. Catal.* 78 (1991) 125.
- [133]. T.C. Chang, J.J. Chen, and C.T. Yeh, *J. of Catal.* 96 (1985) 51.
- [134]. G. Chen, W.T. Chou, C.T. Yeh, *Appl. Catal.* 8 (1983) 389.
- [135]. J. S. Rieck, and A. T. Bell, *J. of Catal.* 99 (1986) 278.
- [136]. A. Muñoz-Páez, and D.C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 4193.
- [137]. M. Primet, *Appl. Catal.* 70 (1991) 263.
- [138]. B.L. Meyers, F.S. Modica, G.S. Lane, D.C. Vaarkamp, *J. Catal.*, 143 (1993) 395.
- [139]. F.S. Modica, J.T. Miller, D.C. Konisberger
- [140]. M. Stoica, N.I. Ionescu, *React. Kinet. Catal. Lett.* 68 (2), (1999) 319.
- [141]. T. Wolfram, and S. Ellialtioglu, in "Theory of Chemisorption" (J. R. Smith, Ed.), Chap. 6. Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- [142]. P.A. Coix, "The Electronic Structure and Chemistry of Solids," Chap. 7.6. Oxford Univ. Press, New York, 1987.
- [143]. J.A. Odriozola, I. Carrizosa, and R. Alvero, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 48, 713 (1989).
- [144]. A.Y. Stakheev, and L.M. Kustov, *Appl. Catal. A: General* 188 (1999) 3.
- [145]. T.H. Fleish, R. F. Hicks, and A.T. Bell,
- [146]. A.D. Logan, and G. W. Graham, *Surface Sci. Letters*, 227 (1992) L47.
- [147]. G.W. Graham, *Surf. Sci.*, 268 (1992) 25.
- [148]. E. Ruckenstein, and J.J. Chen, *J. of Catal.* 70 (1981) 233.
- [149]. B. Wunderlich, in "The Basis of Thermal Analysis" (E.A., Turi, Ed.), Chapter 2, p. 206. Academic Press, New York, 1997.

- [150]. N.M. Rodríguez, S.G. Oh, R.A. Dalla-Betta, and R.T.K. Baker, *J. of Catal.* 157 (1995) 676.
- [151]. J.J. Chen, and E. Ruckenstein, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 1606.
- [152]. R. Burch, and F.J. Urbano, *Appl. Catal. A* 124, 121 (1995).
- [153]. S.J. Cho, and S.K. Kang, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8124.
- [154]. R.J. Farrauto, J.K. Lampert, M.C. Hobson, E.M. Waterman, *Appl. Catal. B* 6, 263 (1995).
- [155]. R.J. Farrauto, M.C. Hobson, T. Kennelly, E.M. Waterman, *Appl. Catal. A*. 81 (1992) 227.
- [156]. D.J. Illett, M.S. Islam, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993).3833.
- [157]. G. Bayer, and H.G. Wiedemann, *Termochim. Acta*, 11, 79 (1975).
- [158]. T. Paryjczak, and K. Jozwiak, *J. Chromatogr.*, 111 (1975) 443.
- [159]. R.F. Hicks, H. Qi, M.L. Young, and R.G. Lee, *J. Catal.* 122, 295 (1990).
- [160]. M. S. Islam, and D. J. Ilett, and S. C. Parker, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 9637.
- [161]. S.J. Huang, A. Walters, and M.A. Vannice, *J. of Catal.* 192, (2000) 29.
- [162]. G.A. Savelieva, G. Besenyei, N.G. Smirnova, and N.M. Popova, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 13(2), 137 (1980).
- [163]. S. Bernal, G. Blanco, G. Cifredo, J.A. Pérez-Omil, J.M. Pintado, J.M. Rodríguez-Izquierdo, *J. of Alloys and Comp.*, 250 (1997) 449.
- [164]. J.X. Wang, and J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 3891.
- [165]. S. Lacombe, C. Geantet, and C. Mirodatos, *J. of Catal.* 151, 439 (1994).
- [166]. K.D. Campell, and J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 2760.
- [167]. Z. Zhang, X.E. Verykios, and M. Baerns, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (1994) 507.
- [168]. E.N. Voskresenskaya, V.G. Roguleva, and A.G. Anshits, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 7 (1995) 101.
- [169]. E.R.S. Winter, *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 2889.
- [170]. H. Borchert, and M. Baerns, *J. of Catal.* 168, 315 (1997).
- [171]. M. Scheitauer, H. Knözinger, M.A. Vannice, *J. of Catal.* 178 (1998) 791
- [172]. D. Ciuparu, F. Bozon-Verduraz, and L. Pfefferle, *J. Phys. Chem. B.*, 106 (13) (2002) 3434.
- [173]. R.G. Sharpe, M. Bowker, *Surf. Sci.*, 360 (1996) 21.

- [174]. Y. Ohno, K. Kimura, M.B., and T. Matsushima, *J. of Chem. Phys.* 110 (17), (1999) 8221.
- [175]. M. P. Rosynek, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 16 (1), (1977) 111.
- [176]. F.P. Netzer, and E. Bertel, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Ed. by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, © North-Holland Publishing Company, Chapter 43 (1982).
- [177]. A. Zecchina, D. Scarano, S. Bordiga, G. Spoto and C. Lamberti, *Surface Structure of Oxides and Halides and Their Relations to Catalytic Properties*, *Advances in Catalysis*, volume 46, p. 265 (2001).
- [178]. E.R.S. Winter, *J. Catal.*, 22 (1971) 158.
- [179]. C.A. de Wolf, B.E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.* 469 (2000) 196.
- [180]. G. Pirug, and H.P. Bonzel, *J. of Catal.* 50 (1977) 64.
- [181]. H.P. Bonzel, G. Pirug, *surf. Sci.*, 62 (1977) 45.
- [182]. W.C. Conner, G.M. Pajonk, and S.J. Teichner, *Adv. Catal.*, 34, (1986) 1.
- [183]. B.E. Nieuwenhuys, J. Siera, K. Tanaka, and H. Hirano, in "Environmental Catalysis" (J.N., Armor Ed.), Vol. 552, Chap. 10, p. 114, ACS Symp. Series, 1993.
- [184]. R. Brown, M. E. Cooper and D.A. Whan, *Appl. Catal.*, 3(1982) 177.
- [185]. P.J. Smith, D.W. Taylor, D.A. Dowden, C. Kempball and D. Taylor, *Appl. Catal.*, 3(1982) 303.
- [186]. M.P. Rosynek, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 16(1), (1977) 111.
- [187]. L.J. Tejuca, J.L.G. Fierro, and J.M.D. Tascón, *Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides*, *Advances in Catalysis*, Vol. 36 (1989), p. 237.
- [188]. A. Fuchs, H. Oppolzer, H. Rehme, *Particle Beam Microanalysis, Fundamentals, Methods and Applications*, © VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940, Weinheim (Federal Republic of Germany), 1990.
- [189]. G. Love, M.G.C. Cox, V.D. Scott, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 8, (1975) 1686.
- [190]. G. Love, M.C. Cox, V.D. Scott, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 9, (1976) 7.