

## Propiedades redox de un catalizador de tres vías impregnado con solución de nitrato de paladio

*Jonathan E. Méndez M., Dora M. Finol\*, Víctor J. Ferrer V., Roger J. Solano C. y Jorge L. Sanchez A.*

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

Recibido: 09-12-04 Aceptado: 15-11-05

### Resumen

Se prepararon catalizadores de Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, todos con una carga metálica de 7% de Pd, empleando el método de impregnación a humedad incipiente. Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD), desorción a temperatura programada de hidrógeno y oxígeno (TPD-H<sub>2</sub> y TPD-O<sub>2</sub>), reducción a temperatura programada (TPR) y análisis térmico gravimétrico (TGA). Los catalizadores fueron preparados usando una solución de nitrato de paladio, con el objetivo de evaluar el efecto que ejerce el uso de un complejo de impregnación ácido. Los difractogramas de rayos X mostraron la existencia de la fase fluorita del CeO<sub>2</sub>, PdO tetragonal y gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los catalizadores frescos. Los experimentos de TPD-H<sub>2</sub> del catalizador Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, revelaron que el mismo se hace inactivo a la adsorción de H<sub>2</sub> a 800°C, mientras que los otros dos catalizadores conteniendo paladio se desactivan a menores temperaturas. Una vez que el catalizador Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se hizo inactivo a la adsorción de H<sub>2</sub>, el mismo no pudo regenerarse aplicando tratamientos de reoxidación. El soporte Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no contribuyó a la estabilidad térmica de la fase PdO en atmósfera inerte, más si lo hace en atmósfera oxidante. Los experimentos de TGA revelaron el fenómeno de histéresis en el par redox PdO ↔ Pd<sup>0</sup> en todos los catalizadores de paladio. El catalizador Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó ciclos de histéresis que resultaron más estrechos comparado con los catalizadores de referencia. Los experimentos de TPR, TPD-H<sub>2</sub> y TPD-O<sub>2</sub> sugieren la existencia de dos o más especies de paladio en estos sistemas catalíticos.

**Palabras clave:** Catalizadores tres vías; ensayos de temperaturas programadas; tratamientos de regeneración.

## Redox properties of a three-way catalyst impregnated with a palladium nitrate solution

### Abstract

The catalysts Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared loading 7 wt% of Pd by the incipient wetness impregnation method. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermal programmed desorption of hydrogen and oxygen (TPD-H<sub>2</sub> and TPD-O<sub>2</sub>), thermal programmed reduction (TPR) and thermogravimetric analysis (TGA). Catalysts were prepared by using a palladium nitrate solution to evaluate the effect of an

\* Autor para la correspondencia. E-mail: dfinol20@hotmail.com. Teléfono/fax +58-261-7598797.

acid impregnation complex. The XRD patterns showed the existence of CeO<sub>2</sub> fluorite phase, tetragonal PdO and gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the fresh catalysts. The TPD-H<sub>2</sub> experiments showed that Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is inactive to H<sub>2</sub> adsorption at 800°C, while in the other two Pd catalysts the deactivation was observed at lower temperatures. Once Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is inactive to H<sub>2</sub> adsorption, it was not possible regenerate it applying re-oxidation treatments. The support Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> did not contribute to the PdO phase thermal stability in an inert environment, but it did contribute in an oxidant atmosphere. The TGA measurements revealed the existence of hysteresis in the redox couple PdO ↔ Pd<sup>0</sup> in all palladium catalysts. The Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst presented narrower hysteresis cycles compared with the other two palladium catalysts. The TPR, TPD-H<sub>2</sub> and TPR-O<sub>2</sub> experiments, suggest the existence of two or more palladium species in these catalytic systems.

**Key words:** Three way catalysts; thermal methods; regeneration treatments.

## Introducción

Los catalizadores de tres vías son sistemas catalíticos utilizados en la depuración de las emisiones contaminantes generadas por los automóviles (1-3). El nombre que reciben estos sistemas catalíticos deriva de las funciones que los mismos desempeñan, la cual es convertir los hidrocarburos no quemados (HC) y el monóxido de carbono (CO) a sustancias no tóxicas como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y agua (H<sub>2</sub>O), así como convertir los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) a nitrógeno (N<sub>2</sub>) y oxígeno (O<sub>2</sub>).

El CeO<sub>2</sub> es el componente principal de este tipo de sistemas catalíticos, debido a su reconocida capacidad para controlar la presión de oxígeno en condiciones de operación, variando su estado de oxidación de acuerdo al mecanismo redox Ce<sup>4+</sup> ↔ Ce<sup>3+</sup> (1, 4, 5). Entre otras virtudes que se le atribuyen al CeO<sub>2</sub> se tiene el de actuar como estabilizador de la dispersión de la fase metálica y del soporte alúmina (6, 7), y promover la reacción de desplazamiento del gas de agua (6-8).

Por otra parte, es conocido que el mismo presenta una pobre estabilidad textural cuando se somete a tratamientos térmicos, especialmente bajo condiciones reductoras (9). En este sentido, otras investigaciones (10, 11) han demostrado que la incorpora-

ción de iones lantánidos (Tb<sup>3+4+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, La<sup>3+</sup>) a la red tipo fluorita del CeO<sub>2</sub> mejora notablemente el comportamiento redox de dicho óxido. Esta mejora ha sido especialmente observada en el sistema Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub> (10). Recientemente, Finol *et al.* (12) estudiaron las propiedades redox del catalizador Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante ensayos de caracterización, donde el precursor de paladio utilizado en la preparación del mismo fue nitrato de tetraminpaladio, el cual poseía un pH básico. Hasta el presente, no se ha reportado el efecto que tenga el precursor del metal en las propiedades químicas y redox del sistema Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En el presente trabajo, se propone como objetivo general estudiar la influencia del complejo nitrato de paladio (pH ácido), sobre el comportamiento químico y redox del catalizador Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando sistemas más simples (Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como referencia, mediante ensayos de Desorción a Temperatura Programada de hidrógeno y oxígeno (TPD-H<sub>2</sub> y TPD-O<sub>2</sub>), Reducción a Temperatura Programada (TPR), y Análisis Térmico Gravimétrico (TGA). Adicionalmente se realizarán pruebas de difracción de rayos X (XRD) para dilucidar las fases presentes en los catalizadores frescos.

## Parte Experimental

### Preparación de los catalizadores

Los catalizadores de Pd/Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se prepararon por el método de impregnación a humedad incipiente, a partir de una solución acuosa de nitrato de paladio (Johnson Matthey). En el soporte Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la carga del óxido mixto de Ce/Tb es del 40% en peso con respecto a la alúmina modificada con óxido de lantano (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El contenido de Pd en los catalizadores fue de 7%. Los gases utilizados fueron: Argón (PRAXAIR, 99,999%), Helio (PRAXAIR, 99,999%), O<sub>2</sub>(4,89%)/He (GIV) e H<sub>2</sub>(5,225%)/Ar (PRAXAIR). Los soportes Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron preparados previamente (9), y la alúmina es comercial (gamma), marca Condea, la cual fue calcinada a 900°C durante 4 horas previo a la impregnación del paladio, procedimiento que se llevó a cabo con la alúmina utilizada en la preparación de los otros dos soportes.

### Difracción de rayos X (XRD)

En los experimentos de XRD, se utilizó un difractómetro de polvo de marca Philips, modelo PW1710, utilizando radiación CuK $\alpha$ , operándose a 40 kV, 40 mA y  $\lambda=1.54056$  nm. En general, se barrió en un rango de  $2\theta$  comprendido entre 5 y 110°, siendo el tamaño de paso de ángulo ( $2\theta$ ) de 0,03°.

### Desorción a temperatura programada de H<sub>2</sub> (TPD-H<sub>2</sub>), reducción a temperatura programada (TPR) y desorción a temperatura programada de O<sub>2</sub> (TPD-O<sub>2</sub>)

Los ensayos de TPD-H<sub>2</sub>, TPR y TPD-O<sub>2</sub>, fueron realizados en una línea de acero inoxidable construida manualmente, equipada con un Detector de Conductividad Térmica (TCD) y acoplado a un multímetro digital marca Fluke, modelo 89 IV, el cual permitió la recolección y manipulación de los datos a través del computador. En estas medidas,

los catalizadores fueron previamente sometidos a un pretratamiento de limpieza consistente en un calentamiento a 550°C en flujo de O<sub>2</sub> (4,89%)/He (30 mL/min) durante 1 hora, para posteriormente enfriar hasta 150°C en flujo de la mezcla y finalmente hasta temperatura ambiente en flujo de gas inerte (He ó Ar).

- **Desorción a temperatura programada de H<sub>2</sub> (TPD-H<sub>2</sub>):** Los catalizadores (100 mg), fueron reducidos previamente a distintas temperaturas (entre 350°C-800°C). Luego, se enfriaron en flujo de H<sub>2</sub>(5,225%)/Ar (30 mL/min) hasta -70°C en una trampa refrigerante de isopropanol-nitrógeno líquido. A continuación, el flujo gaseoso se conmutó a Ar (60 mL/min), retirándose la trampa fría. Posteriormente, se dejó que la muestra se calentara libremente desde -70°C hasta 25°C, para finalmente calentar hasta 800°C a una velocidad de 10°C/min.
- **Reducción a temperatura programada (TPR):** Las muestras estudiadas (100 mg), se enfriaron en flujo de Ar (30 mL/min) hasta -70°C. Luego, el flujo se conmutó a H<sub>2</sub> (5,225%)/Ar (60 mL/min), retirándose a continuación la trampa fría. La temperatura aumentó por un calentamiento libre desde -70°C hasta 25°C, e inmediatamente las muestras se calentaron hasta 950°C (10°C/min).
- **Desorción a temperatura programada de O<sub>2</sub> (TPD-O<sub>2</sub>):** Estas se realizaron sobre 50 mg de muestra. Los catalizadores se calentaron en flujo de He (60 mL/min) desde 25 hasta 950°C (10°C/min).

### Análisis térmico gravimétrico (TGA)

Los experimentos de TGA fueron realizadas en una termobalanza Mettler Toledo, modelo TG 50. El control del equipo y el tratamiento de los datos se llevaron a cabo mediante un computador y el software Star<sup>c</sup>. La

termobalanza está acoplada a un módulo TC 15 donde se registra la temperatura. Previo a estos análisis, las muestras fueron sometidas *in situ* a un pretratamiento consistente en un calentamiento en flujo de O<sub>2</sub> (4,89%)/He (30 mL/min) durante 1 hora a 400°C. Luego, 40 mg de cada muestra fue tratada con dos ciclos de calentamiento/enfriamiento en flujo de O<sub>2</sub> (4,89%)/He (30 mL/min), en el intervalo de temperaturas entre 400°C-950°C (10°C/min).

## Resultados y Discusiones

### Difracción de rayos X

En la Figura 1 se representa los difractogramas de rayos X obtenido para las muestras: a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b) Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; c) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; d) Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; e) Pd/Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El diagrama correspondiente al soporte alúmina (Figura 1a), refleja señales 2-θ a 67,1, 45,4 y 32,9°, las cuales son características de la fase γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 29-1486), lo cual indica que la misma mantiene su fase inicial aun después de la calcinación a 900°C durante 4 horas. Para la muestra Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 1b), su diagrama refleja señales de difracción a 28,4, 47,3 y 56,4°, que son típicos de la estructura fluorita del CeO<sub>2</sub> (13,14). Además de las señales ya mencionadas, se observan otras líneas 2-θ igual a 32,9 y 67,0°, las cuales se atribuyen a la fase γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como se describió anteriormente.

El difractograma obtenido para el catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 1c), exhibe la señal de mayor intensidad a 2θ = 33,7°, que puede asignarse a la variedad tetragonal del óxido de paladio (PdO) (JCPDS 46-1224). Esta observación sugiere que los cristales de PdO tienen tamaños considerables. Los máximos centrados a 45,6 y 67,0° dan cuenta nuevamente de la existencia de la fase γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para el caso de la muestra Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 1d), su difractograma refleja una señal poco resuelta, cuyo máximo se encuentra en torno a 32,7°, señal típica

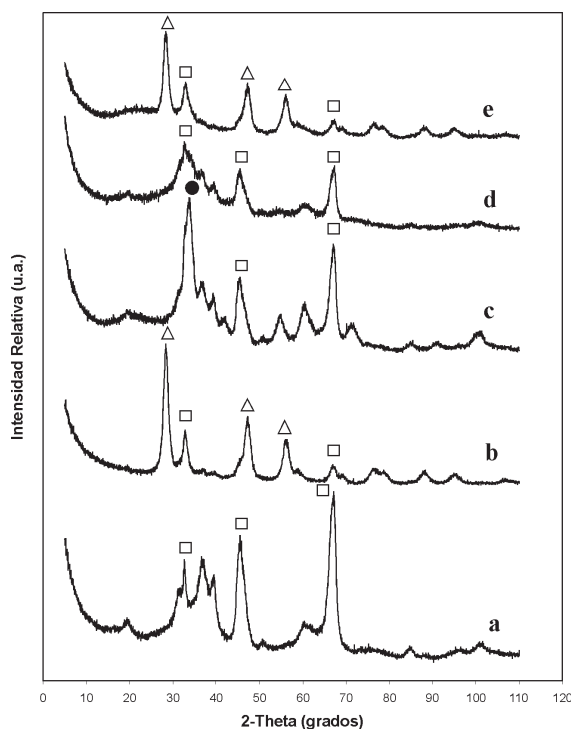


Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X obtenidos para los catalizadores frescos: a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; b) Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; c) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; d) Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y e) Pd/Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (□) gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (Δ) fluorita-CeO<sub>2</sub>; (●) PdO tetragonal.

de la fase γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, junto con los máximos ubicados a 45,6 y 67,3°. En la señal centrada a 32,7° no sería descartable la existencia de la contribución de cristales de PdO, cuyo tamaño sería notablemente menor que los observados en el diagrama de XRD correspondiente a la muestra Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Finalmente, el diagrama XRD obtenido para el catalizador Pd/Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultó muy similar a la obtenida para el correspondiente soporte (Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), esto es, líneas ubicadas a 2-θ igual a 28,4, 47,2 y 56,1°, propios de la estructura fluorita del CeO<sub>2</sub>, y otras señales a 33,0 y 67,3° que se atribuyen a la fase γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es digno de atención el he-

cho de que éste último diagrama no muestra indicios de la existencia de la fase PdO tetragonal. Ferrer (15), en su estudio por XRD de un catalizador similar al estudiado en este trabajo, pero preparado utilizando una solución impregnante de paladio básico, obtuvo una débil señal a  $33,8^\circ$  y que atribuyo a la existencia de cristales de PdO. Esta última observación sugiere que el precursor utilizado para depositar la fase activa (Pd), pudiera influir en el tamaño de los cristales de PdO en el catalizador final.

Por otra parte, comparando los diagramas XRD 1c, 1d y 1e, se puede sugerir que en la muestra Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el tamaño de los cristales de PdO es notablemente mayor que en las otras dos muestras conteniendo paladio.

#### Desorción a temperatura programada de H<sub>2</sub> (TPD-H<sub>2</sub>)

En la Figura 2 se muestran los diagramas de TPD-H<sub>2</sub> obtenidos para el catalizador Pd/Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducido previamente entre 350 y 800°C. Para efectos de comparación se ha insertado en la parte superior de la figura, las señales de TPD-H<sub>2</sub> obtenidas para el soporte Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Considerando al sistema conteniendo paladio, para todas las temperaturas de reducción ensayadas, se observa una señal a temperaturas por debajo de 25°C, y una segunda ubicada a 85°C, que corresponden a H<sub>2</sub> desorbido desde el paladio, dada las bajas temperaturas a la cual se encuentran las señales (16). Para las muestras reducidas entre 350 y 700°C, puede notarse la presencia de otro pico de desorción entre 174 y 210°C aproximadamente, que se asigna a H<sub>2</sub> procedente del soporte Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se desorbe de la muestra a través del metal vía *backspillover* (9). Esta idea queda verificada cuando observamos los diagramas de TPD-H<sub>2</sub> obtenidos para el soporte Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los cuales muestran señal de desorción a partir de 300°C, y cuyos máximos se encuentran cerca de 600°C para las dos temperaturas de

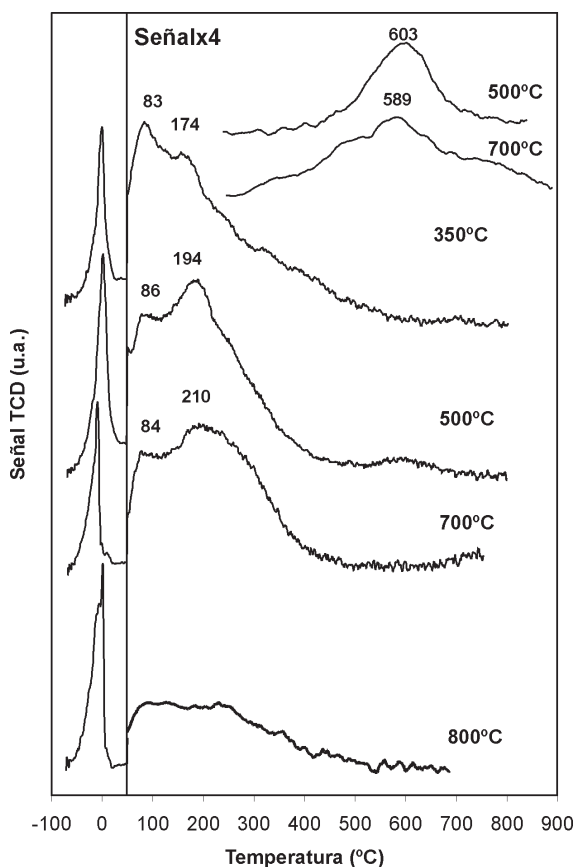


Figura 2. Señal de H<sub>2</sub> registrada durante la desorción a temperatura programada realizada a las muestras de Pd/Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la parte superior derecha se muestran los diagramas de TPD-H<sub>2</sub> obtenidos para el soporte Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

reducción ensayadas (500 y 700°C). Por otro lado, para la muestra reducida a 800°C, ya no se observan máximos en la señal de desorción, sino sólo una banda amplia y menos intensa que cubre el rango de temperaturas desde 25 hasta 450°C, lo cual sugiere que a esta temperatura de reducción ha ocurrido sinterización tanto del metal, como del soporte Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9).

Entre las temperaturas de reducción de 350 y 700°C, aunque se experimentan al-

gunos cambios en los diagramas de TPD-H<sub>2</sub>, la muestra no ha dejado de ser activa para la adsorción de H<sub>2</sub>, debido a que los máximos encontrados no disminuyen en intensidad. La tercera señal registrada a 174°C para la muestra reducida a 350°C, parece incrementar a expensas de la segunda (centrada a 85°C) que va desapareciendo con el incremento en la temperatura de reducción. Esta última observación evidencia que la muestra Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posee una excelente estabilidad térmica a la adsorción de H<sub>2</sub>, lo cual se deba probablemente al precursor del metal utilizado en la preparación del catalizador (12).

Para evaluar el efecto del soporte en el comportamiento químico del paladio, se realizaron ensayos de TPD-H<sub>2</sub> a los sistemas de referencias (Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Para el catalizador Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los diagramas de TPD-H<sub>2</sub> mostraron además de la señal de desorción a temperaturas por debajo de 25°C, señales ubicadas a 100 y 210°C, que se relaciona a desorción de H<sub>2</sub> por parte de distintas especies de Pd. Además, el diagrama TPD-H<sub>2</sub> de la muestra reducida a 700°C evidenció un descenso significativo en la señal de desorción de H<sub>2</sub>, señalando que el paladio sinteriza a esta temperatura de reducción.

Los diagramas de TPD-H<sub>2</sub> obtenidos para el sistema Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, igualmente revelaron la presencia de tres señales de desorción, que al igual que la muestra Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estas señales se asignan a H<sub>2</sub> proveniente de distintas especies de Pd. El diagrama de TPD-H<sub>2</sub> para este catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducido a 600°C, reveló una leve disminución en la intensidad, sugiriendo que a 600°C comienza a sinterizar la fase metálica soportada.

Al comparar los tres sistemas catalíticos, los resultados de TPD-H<sub>2</sub> sugieren que el orden de estabilidad térmica a la adsorción de H<sub>2</sub> es Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual justifica una vez más el uso de los promotores en es-

tos tipos de catalizadores, como ha sido mencionado en la bibliografía (10, 12).

Los catalizadores de tres vías están expuestos constantemente a fluctuaciones tanto en temperatura, como en composición de los gases que lo rodean (condiciones oxidantes y reductoras) (12); son estudiadas intensivamente aun en aplicaciones donde la temperatura del catalizador alcanza 1000°C (17), y también se espera que sean aplicables en los sistemas de acoplamiento cercano, donde dichos catalizadores serán colocados cerca del motor, por lo que requerirán una estabilidad térmica por encima de 1050°C (18). Por lo tanto, se realizaron ciertos ensayos a la muestra Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> una vez sometida a reducción a 800°C durante 1 h, condiciones a las cuales se observó la disminución en la señal de H<sub>2</sub> desorbido (Figura 2), con el objeto de regenerarla o bien detectar posibles cambios irreversibles en la misma. Con este propósito, se tomó una muestra fresca del catalizador Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se sometió al pretratamiento de limpieza descrito anteriormente, luego se redujo en flujo de H<sub>2</sub> (5,225%)/Ar (30 mL/min) a 800°C, se evacuó en flujo de Ar (30 mL/min) a la misma temperatura durante 1 h, y finalmente se dejó enfriar en el flujo de gas inerte hasta temperatura ambiente. Posteriormente, la muestra fue reoxidada a 550, 700 y 800°C, realizándose un TPD de H<sub>2</sub> adsorbido a 500°C después de cada reoxidación. Con estos tratamientos se pretendió reproducir el resultado obtenido en el TPD de H<sub>2</sub> adsorbido a 500°C para una muestra fresca del catalizador (Figura 2). Cabe recordar que todos los ensayos fueron realizados sobre una misma muestra.

En la Figura 3 se muestran los diagramas de TPD-H<sub>2</sub> adsorbido a 500°C obtenidos para la muestra de Pd/Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reducida previamente a 800°C durante 1 h y reoxidada a las temperaturas indicadas por el mismo espacio de tiempo. Para efectos de comparación se colocaron los diagramas de TPD-H<sub>2</sub> adsorbido a 500 y

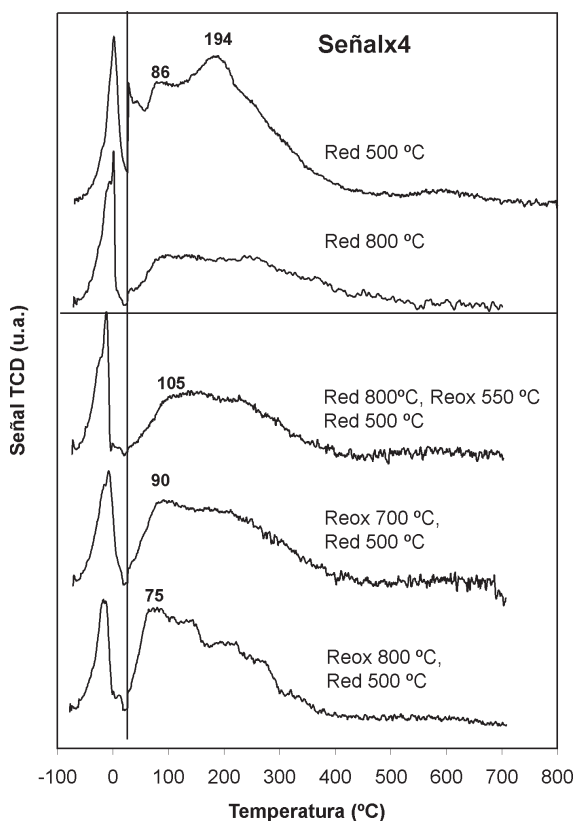


Figura 3. Diagramas de TPD de  $H_2$  adsorbido a  $500^\circ C$  sobre una muestra de  $Pd/Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_x/La_2O_3-Al_2O_3$ , previamente reducida a  $800^\circ C$  y reoxidada a las temperaturas indicadas. Para efectos de comparación se representa en la parte superior los diagramas de TPD de  $H_2$  de las muestras reducidas a  $500$  y  $800^\circ C$  respectivamente.

$800^\circ C$ , obtenidos para una muestra fresca del catalizador (Figura 2). En dicha figura puede observarse que en la zona de bajas temperaturas, se encuentra la típica señal de desorción atribuida a  $H_2$  proveniente de partículas grandes de paladio (16). En la zona de altas temperaturas (mayor de  $25^\circ C$ ), los perfiles de desorción de  $H_2$  se extienden en un amplio rango de temperaturas, comprendido entre  $25$  y  $400^\circ C$ . Para el caso de la muestra reoxidada a  $550^\circ C$ , se observa una

amplia banda, cuya intensidad es menor que en el caso del diagrama de TPD- $H_2$  obtenido para la muestra fresca reducida a  $500^\circ C$ , aunque es un poco mayor que el correspondiente a la muestra reducida a  $800^\circ C$ .

A medida que aumenta la temperatura de reoxidación ( $700$  y  $800^\circ C$ ), empieza a definirse una banda con un máximo a  $90$  y  $75^\circ C$  respectivamente, el cual se corresponde con la obtenida para la muestra fresca reducida a  $500^\circ C$ , en cuyo caso el máximo se encuentra ubicado en  $86^\circ C$ , y por tanto estos resultados señalan una redispersión de las partículas de metal. No obstante, la señal de  $H_2$  ubicado entre  $200$  y  $300^\circ C$ , que se había atribuido a desorción de  $H_2$  por parte del óxido mixto de cerio y terbio soportado con intervención del metal, decrece progresivamente con el aumento de la temperatura de reoxidación. Estos resultados indican que los tratamientos de reoxidación sólo permitieron la regeneración parcial del catalizador, debido a que el soporte  $Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_x/La_2O_3-Al_2O_3$  sufre modificaciones cuando se somete a tratamientos redox a temperaturas crecientes, como lo sugiere la disminución en la intensidad de la señal ubicado entre  $200-300^\circ C$ .

### Reducción a temperatura programada (TPR)

En la Figura 4 se representan los diagramas de TPR obtenidos para las muestras  $Pd/Al_2O_3$ ,  $Pd/La_2O_3-Al_2O_3$  y  $Pd/Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_x/La_2O_3-Al_2O_3$ . Para todos los catalizadores, se observa una señal de consumo de  $H_2$  por debajo de temperatura ambiente, producto de la reducción de partículas cristalinas de  $PdO$  (19).

En el diagrama de TPR del catalizador  $Pd/Al_2O_3$ , a mayores temperaturas, puede observarse sólo una señal negativa centrada a  $65^\circ C$ , que se ha asignado a la descomposición de la fase  $\beta$ -hidruro de paladio (20), la formación de la mencionada fase se favorece en la presencia de partículas grandes de paladio. En el diagrama de TPR del catalizador

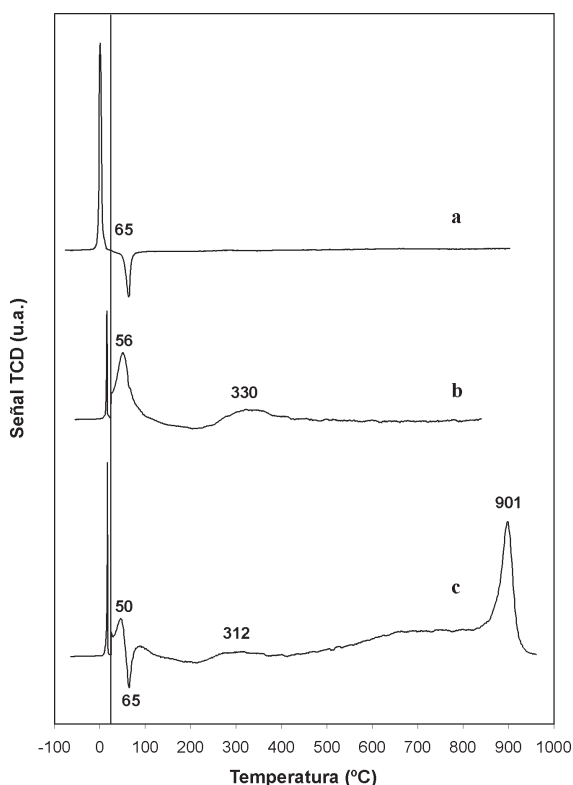


Figura 4. Consumo de  $H_2$  registrado durante la reducción a temperatura programada realizada a los catalizadores: a)  $Pd/Al_2O_3$ ; b)  $Pd/La_2O_3-Al_2O_3$  y c)  $Pd/Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_x/La_2O_3-Al_2O_3$ .

$Pd/La_2O_3-Al_2O_3$ , puede notarse un máximo ubicado a  $56^\circ C$ , que se atribuye a la reducción de partículas cristalinas de paladio, mientras que la débil señal ubicada en torno  $330^\circ C$ , se ha asignado a la reducción de partículas de paladio más pequeñas en fuerte interacción con el soporte (21). En lo que refiere al catalizador  $Pd/Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_x/La_2O_3-Al_2O_3$ , en el rango de temperaturas de  $0-300^\circ C$  aproximadamente, se puede notar la presencia de las señales características observadas para los otros dos catalizadores, que corresponden a la reducción de las partículas de paladio cristalinas e interaccionando con el soporte. A partir de  $430^\circ C$ , la señal de consumo de  $H_2$  vuelve a incremen-

tarse, alcanzándose un máximo a  $901^\circ C$ , que se relaciona a la reducción superficial y en masa de los iones  $Ce^{4+}$  (22).

Al comparar los tres sistemas catalíticos en la Figura 4, podemos resumir lo siguiente: 1) La reducción del metal en los tres catalizadores se produce mayoritariamente por debajo de temperatura ambiente. 2) El catalizador  $Pd/La_2O_3-Al_2O_3$  muestra una mejor dispersión metálica que los otros dos sistemas, lo cual es sugerido por la ausencia de la fase  $\beta$ -hidruro de paladio. 3) El catalizador  $Pd/Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_x/La_2O_3-Al_2O_3$  presenta una mejor reducibilidad que los de referencia, debido a que el primero cubre un rango de reducción desde temperatura subambiente hasta  $950^\circ C$ .

#### Desorción a temperatura programada de $O_2$ (TPD- $O_2$ )

En la Figura 5 se representan los diagramas de TPD- $O_2$  registrados para los distintos catalizadores. Para el caso del muestra  $Pd/Al_2O_3$ , el diagrama refleja una débil señal de  $O_2$  centrada aproximadamente a  $50^\circ C$ , y otra a más alta temperatura, cuyo máximo se ubica en  $719^\circ C$ . Estas señales se atribuyen a  $O_2$  débilmente adsorbido y a la descomposición del  $PdO$  respectivamente, en buen acuerdo con la bibliografía (9). Análogamente, los catalizadores  $Pd/La_2O_3-Al_2O_3$  y  $Pd/Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_x/La_2O_3-Al_2O_3$  muestran señales a altas temperaturas. Para el primero, se pueden observar dos máximos, centrados a  $740$  y  $761^\circ C$ , lo cual evidencia la existencia de dos especies distintas de óxido de paladio en este catalizador (23). El máximo ubicado en  $726^\circ C$  para el catalizador  $Pd/Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_x/La_2O_3-Al_2O_3$  también corresponde a la descomposición de la fase  $PdO$ . El diagrama de TPD- $O_2$  realizado al soporte  $Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_x/La_2O_3-Al_2O_3$ , muestra que la misma no contribuye en gran manera a la desorción de  $O_2$ , ya que el registro aún estando amplificado por un factor de 4, las señales que se observan son poco intensas. Si se comparan los diagramas de TPD- $O_2$  obtenidos para estos catalizadores, puede notarse que los máxi-



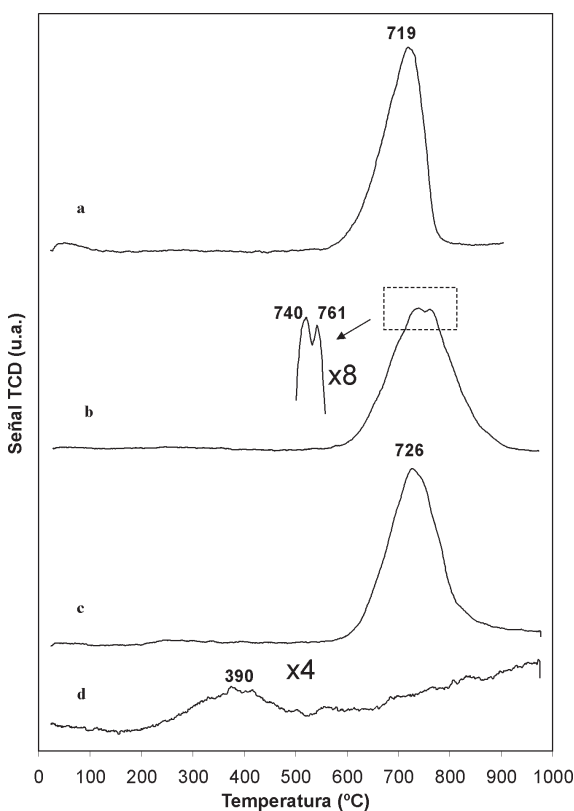


Figura 5. Señal de  $O_2$  registrada durante la desorción a temperatura programada realizada sobre los catalizadores: a) Pd/ $Al_2O_3$ ; b) Pd/ $La_2O_3-Al_2O_3$ ; c) Pd/ $Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_x/La_2O_3-Al_2O_3$  y d)  $Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_x/La_2O_3-Al_2O_3$ .

mos obtenidos en el diagrama correspondiente al catalizador Pd/ $La_2O_3-Al_2O_3$  (740 y 761°C), se encuentran ubicados a temperaturas ligeramente mayores que en el caso de los otros dos sistemas conteniendo paladio. Esta diferencia sugiere que el efecto de modificar la alúmina con óxido de lantano, previene el posible ataque al soporte que inducen las impregnaciones ácidas, como el utilizado en esta investigación ( $Pd(NO)_3$ ), y por ende las especies de PdO existentes en el catalizador Pd/ $La_2O_3-Al_2O_3$  sean un poco más estables. Por otra parte, estos resultados sugieren que el soporte  $Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_x/La_2O_3-Al_2O_3$  no contribuye significativamente a la estabi-

lización de la fase PdO, ya que el máximo obtenido en el diagrama de TPD- $O_2$  para el catalizador Pd/ $Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_x/La_2O_3-Al_2O_3$  se encuentra a menor temperatura, como ya se mencionó anteriormente.

### Análisis térmico gravimétrico (TGA)

En las Figuras 6 y 7 se muestran los termogramas registrados para el catalizador Pd/ $Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_x/La_2O_3-Al_2O_3$ , durante un primer y segundo ciclo de calentamiento y enfriamiento, respectivamente. En el primer ciclo (Figura 6), durante la etapa de calentamiento (línea continua), se observa una pérdida de peso gradual desde 400 hasta 850°C, que corresponde a pérdida de agua desde el soporte que no fue eliminado durante el pretratamiento de limpieza (12). A partir de 850°C, se puede notar una pérdida pronunciada en el peso de la muestra y que se extiende hasta 950°C. El aumento de peso observado durante la etapa de enfriamiento se inicia a partir de 740°C aproximadamente, y se extiende hasta 670°C. Los cambios de peso observado durante las etapas de calentamiento y enfriamiento están relacionados con los procesos de interconversión  $PdO \leftrightarrow Pd^0$ , como ha sido observado por Kobayashi *et al.* (24). Al comparar el registro obtenido durante las etapas de calentamiento y enfriamiento (Figura 6), puede notarse claramente la existencia del ciclo de histéresis. La temperatura a la cual comienza la descomposición así como la reoxidación, no se pueden indicar con mucha exactitud. Por esa razón, se ha insertado en las Figuras 6 y 7, la variación del peso de la muestra respecto de la temperatura ( $dW/dT$ , mg/°C) (línea punteada), con el objeto de dilucidar la temperatura a la cual ocurre el máximo en el proceso de interconversión  $PdO \leftrightarrow Pd^0$ . Como se observa en la Figura 6, el máximo en el proceso de descomposición del PdO ocurre a 890°C, mientras que, el máximo en la reoxidación del  $Pd^0$  se lleva a cabo a 700°C. Esta diferencia en las temperaturas genera una histéresis de 190°C.

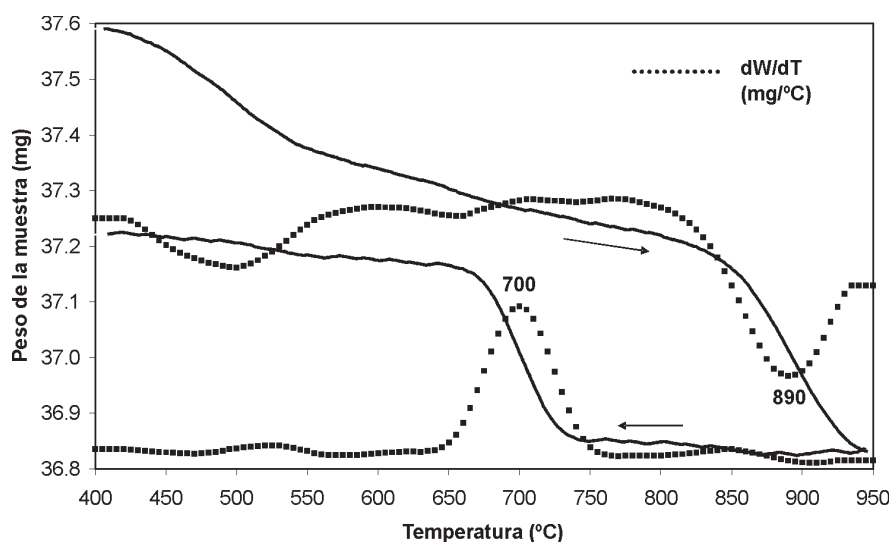


Figura 6. Termograma registrado durante el calentamiento y enfriamiento del catalizador  $\text{Pd/Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_x/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . (—) Peso de la muestra vs. temperatura. (···) Derivada del peso de la muestra vs. Temperatura ( $dW/dT$ ).

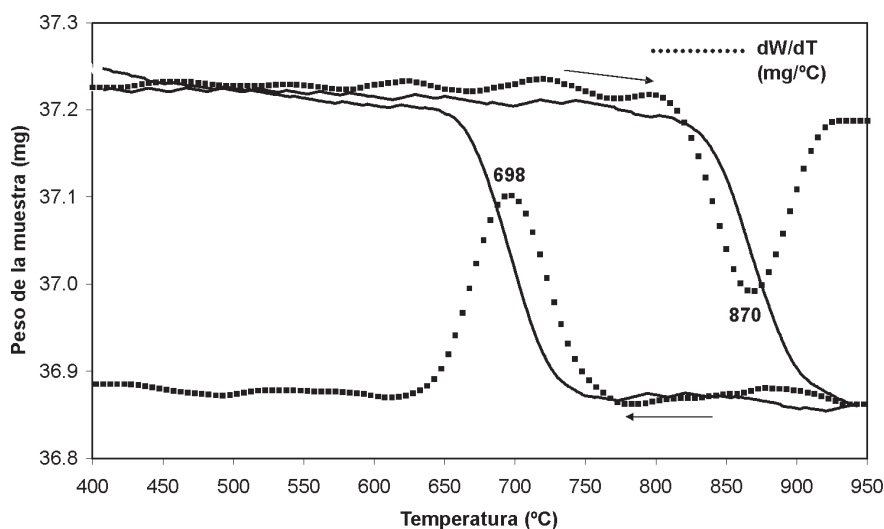


Figura 7. Termograma registrado durante el segundo ciclo de calentamiento y enfriamiento del catalizador  $\text{Pd/Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_x/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . (—) Peso de la muestra vs. temperatura. (···) Derivada del peso de la muestra vs. Temperatura ( $dW/dT$ ).

El resultado obtenido en la Figura 7 es similar al observado en el primer ciclo (Figura 6), con la diferencia de que el PdO presenta su máximo en la descomposición a 870°C, mientras que durante el enfriamiento, la reoxidación del PdO<sup>0</sup> se encuentra centrada

prácticamente a la misma temperatura (698°C). La diferencia en las temperaturas de descomposición (Figuras 6 y 7) sugiere que la fase metálica ha sinterizado levemente debido a las altas temperaturas a la cual

se sometió la muestra durante el primer ciclo de calentamiento y enfriamiento.

Similarmente, se realizaron ensayos de TGA a las muestras Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados obtenidos fueron similares. La mayor diferencia encontrada fue la temperatura de reoxidación del Pd<sup>0</sup> durante el enfriamiento para estos dos catalizadores, que se ubicó 100°C por debajo de la temperatura obtenida para el catalizador Pd/Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de modo que estos resultados de TGA indican que el soporte Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contribuye a la reoxidación del Pd<sup>0</sup> a mayor temperatura, esto es, estabiliza la fase PdO a mayor temperatura cuando la misma se encuentra en una atmósfera oxidante. La estabilización de dicha fase a mayor temperatura es de extrema importancia, ya que como lo indica la bibliografía (25), la fase activa para la combustión de metano es la forma oxidada del paladio.

### Conclusiones

El catalizador Pd/Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comienza a ser inactivo a la adsorción de H<sub>2</sub> a 800°C, mientras que las muestras Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se desactivan a la adsorción de H<sub>2</sub> a menores temperaturas. Una vez que el sistema Pd/Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcanza los 800°C en atmósfera reductora, la muestra sufre cambios irreversibles, por lo que sólo puede regenerarse parcialmente mediante tratamientos de reoxidación a 800°C en flujo de O<sub>2</sub>(5%)/He. Asimismo, El catalizador Pd/Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibe mejores propiedades redox que los utilizados como referencia, ya que presenta un mayor rango de reducibilidad.

En los catalizadores objeto de estudio, la fase principal de Pd se encuentra representada por partículas grandes y existe en más de dos formas químicamente diferentes, siendo más notoria la existencia de estas formas de paladio en las muestras Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los experimentos de TGA revelaron la existencia del fenómeno de histéresis en el par redox PdO ↔ Pd<sup>0</sup> para todas las muestras de Pd estudiadas. Durante el enfriamiento, la reoxidación del Pd metálico se lleva a cabo a mayor temperatura en el catalizador Pd/Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si se compara con los utilizados como referencia, disminuyendo el tiempo de permanencia en su estado menos activo (Pd<sup>0</sup>) y el ciclo de histéresis en el proceso dinámico redox PdO ↔ Pd<sup>0</sup>.

La solución ácida precursora del metal, utilizada en la preparación del catalizador Pd/Ce<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, probablemente sea responsable de que las características del óxido mixto de cerio y terbio no sean mejoradas en la presencia de paladio.

### Agradecimientos

A Hilario Vidal Muñoz, del Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz, España, por el suministro de reactivos y por su asistencia en los experimentos de Difracción de Rayos X.

### Referencias Bibliográficas

1. HECK R., FARRAUTO R. **Applied Catalysis A: General** 221: 443-457, 2001.
2. MARTÍNEZ-ARIAS A., FERNANDEZ-GARCÍA M., BELUER C., CONESA J.C., SORIA J. **Catalysis Letters** 65: 197-204, 2000.
3. DEAN J.M., CHUN W., JEN H-W, BENSON D.A., MCCABE R.W., GRAHAM G.W. **Applied Catalysis A**: 207: 379-386, 2001.
4. SHARMA S., HILAIRE S., VOHS J.M., GORTE R.J., JEN H-W. **Journal of Catalysis** 190: 199-204, 2000.
5. NUNAN J. G. Physico-Chemical and Catalytic Properties of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Solid Solutions Supported and Dispersed on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **International Congress & Exposition**. Detroit, Michigan (USA), pp. 10, 1997.

6. TROVARELLI A. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38: 439-517, 1996.
7. FORNASIERO P., DI MONTE R., RAO G.R., KASPAR J., MERIANI S., TROVARELLI A., GRAZIANI M. *Journal of Catalysis* 151: 168-177, 1995.
8. BALDUCCI G., KASPAR J., FORNASIERO P., GRAZIANI M. *J. Phys. Chem. B* 102: 557-561, 1998.
9. FINOL D. Investigación de un óxido mixto de Ce/Tb como promotor alternativo al dióxido de cerio en catalizadores tipo TWC (Tesis Doctoral), Universidad de Cádiz, Cádiz (España), pp. 221, 1999.
10. BLANCO G. Alternativas al CeO<sub>2</sub> como componente de catalizadores de tres vías: Óxidos mixtos de La/Ce, Y/Ce y Tb/Ce (Tesis Doctoral), Universidad de Cádiz, Cádiz (España), pp. 440, 1997.
11. BERNAL S., BLANCO G., CIFREDO G.A., PÉREZ-OMIL J.A., PINTADO J.M., RODRÍGUEZ-IZQUIERDO J.M. *Journal of Alloys and Compounds* 250: 449-454, 1997.
12. FINOL D., MONCADA A., MENDEZ J., SANCHEZ J., VIDAL H. *Revista Técnica Ing Univ Del Zulia* 25: 149-157, 2002.
13. LIOTTA L.F., DEGANELLO, G., SANNINO, D., GAUDINO, M.C., CIAMBELLI, P., GI-ALANELLA S. *Applied Catalysis A: General* 229: 217-227, 2002.
14. BERNAL S., CALVINO J.J., CIFREDO G.A., FINOL D., GATICA J.M., KIELY C.J., LOPEZ-CARTES C., ZHENG J.G., VIDAL H. *Chemistry of Materials* 14: 1405-1410, 2002.
15. FERRER V. Estudio de la actividad catalítica de paladio soportado para la oxidación de metano (Tesis de Maestría), La Universidad del Zulia, Maracaibo (Venezuela), pp. 69, 2003.
16. CORDATOS H., GORTE R.J. *Journal of Catalysis* 159: 112-118, 1996.
17. KIM D.H., WOO S.I., LEE J.M., YANG O-B. *Catalysis Letters* 70: 35-41, 2000.
18. KIM D.H., WOO S.I., NOH J., YANG O-B. *Applied Catalysis A: General* 207: 69-77, 2001.
19. DECKER S., FRENNET A. *Catalysis Letters* 46: 145-152, 1997.
20. JEN H.-W., GRAHAM G.W., CHUN W., MCCABE R.W., CUIF J.-P., DEUTSCH S.E., TOURET O. *Catalysis Today* 50: 309-328, 1999.
21. LIESKE H., VOLTER J. *J. Phys. Chem.* 89: 1841-1842, 1985.
22. NORONHA F.B., BALDANZA M.A.S., MONTEIRO R.S., ARANDA D.A.G., ORDINE A., SCHMAL, M. *Applied Catalysis A: General* 210: 275-286, 2001.
23. MCCARTY J.G. *Catalysis Today* 26: 283-293, 1995.
24. KOBAYASHI T., YAMADA T., RAYANO K. *Applied Catalysis B: Environmental* 30: 287-292, 2001.
25. FARRAUTO R.J., HECK R.M. *Catalysis Today* 51: 351-360, 1999.