

Oxidación de CH₄ y CO sobre catalizadores de Pd/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/SiO₂ y Pd/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/La₂O₃-Al₂O₃

CH₄ and CO oxidation on Pd/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/SiO₂ and Pd/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/La₂O₃-Al₂O₃ catalysts

VICTOR FERRER^{1,*}, DORA FINOL¹, JEANNETTE ZÁRRAGA¹ Y MIGUEL RAMOS²

¹Instituto de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Apartado Postal 15251, Maracaibo 4003A-Venezuela.

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

*Autor de correspondencia. E mail: vferrer@fing.luz.edu.ve

RESUMEN

Se prepararon catalizadores de Pd soportados sobre CeO₂/SiO₂, Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/SiO₂, CeO₂/La₂O₃-Al₂O₃ y Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/La₂O₃-Al₂O₃, utilizando la técnica de impregnación a humedad incipiente a partir de soluciones acuosas de cloruros de paladio, cerio, zirconio y lantano. Los catalizadores fueron caracterizados mediante las técnicas de área superficial, fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR), quimisorción de CO, capacidad de almacenamiento de O₂ (OSC) y espectroscopia de infrarrojo de CO adsorbido (IR-CO). El comportamiento catalítico de las muestras fue evaluado a través de las reacciones de oxidación de CH₄ y de CO. Los resultados de TPR mostraron cambios en la temperatura de reducción de las especies de PdO y en la forma del perfil de reducción dependiendo del tipo de soporte (SiO₂ ó La₂O₃-Al₂O₃). Los valores reportados para la quimisorción de CO e IR-CO indicaron una baja dispersión del Pd. Los resultados de actividad indicaron que las muestras de Pd/CeZr/Si son las más activas, lo cual podría relacionarse por factores como la presencia de Zr en el óxido mixto, el uso de un soporte de naturaleza inerte, la presencia de Pd y el bajo contenido de cloro.

Palabras clave: Catalizador de tres vías, TPR, OSC, combustión de CH₄, oxidación de CO

ABSTRACT

Pd-supported on CeO₂/SiO₂, Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/SiO₂, CeO₂/La₂O₃-Al₂O₃ and Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/La₂O₃-Al₂O₃ catalysts were prepared by incipient wetness impregnation technique from aqueous solutions of palladium, cerium, zirconium and lanthanum chlorides. Catalysts were characterized by surface area, x-ray fluorescence (XRF), x-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR), CO chemisorption, oxygen storage capacity (OSC) and infrared spectroscopy of adsorbed CO (IR-CO). The catalytic behavior of the sample was studied using CH₄ and CO oxidation reaction. TPR results showed changes in reduction temperatures of PdO species and in the shape of reduction profiles depending of the support (SiO₂ or La₂O₃-Al₂O₃). CO chemisorption and IR-CO values indicated low dispersion of Pd. Catalytic activity results showed that Pd/CeZr/Si catalysts were the most actives, which could be related with the presence of Zr in mixed oxide, inert support, Pd presence and low chlorine content.

Keywords: Three-way catalyst, TPR, OSC, CH₄ combustion, CO oxidation

INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica generada por las fuentes móviles se ha convertido en un problema de interés mundial. En los últimos 60 años, la flota mundial de vehículos se ha incrementado de 40 a 700 millones de unidades, con una proyección para el año 2010 de 920 millones de vehículos [1]. Este aumento en el parque automotor se transforma en una problemática ambiental, dado que la gran mayoría de los vehículos emplean combustibles derivados del petróleo como fuente de energía. Los principales gases contaminantes generados por los vehículos son los hidrocarburos no quemados (HC) ó parcialmente quemados, monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NO_x). El control de estos gases se ha establecido mediante el uso de catalizadores de tres vías (TWC), los cuales eliminan estos contaminantes simultáneamente [2]. Estos catalizadores están compuestos por un soporte de alta área superficial (Al_2O_3); un promotor redox (CeO_2) y combinaciones de metales nobles (Pd, Pt, y/o Rh). Se ha reportado que el dióxido de cerio tiene la capacidad de regular las oscilaciones de la atmósfera de O_2 cuando el catalizador opera en condiciones ricas ó pobres en combustible [3], además estabiliza la dispersión de la fase metálica y promueve la reacción de desplazamiento de gas de agua [4]. Sin embargo, el dióxido de cerio pierde estas propiedades cuando es sometido a altas temperaturas y ambientes reductores [5]. Esta característica indeseable de la ceria se puede controlar mediante la adición de dopantes, con lo cual se alcanza un alto grado de estabilidad textural [6]. Además, con la adición de estos promotores se busca mejorar las condiciones de arranque en frío del automóvil; instante en el cual se produce más del 90% de las emisiones de hidrocarburos a la atmósfera. Bernal y col. [7] reportaron que un óxido mixto basado en cerio-terbio (CeTbO_x) podría ser una alternativa para los componentes del TWC clásico. Sus resultados mostraron que la modificación de la ceria pura por la adición de terbia (20% molar), incrementó significativamente la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC, Oxygen Storage Capacity) y la facilidad para atenuar las oscilaciones de la presión parcial de oxígeno en los catalizadores de Pt/ CeO_2 . Otros óxidos mixtos como $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, han mostrado mejores propiedades redox y capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) [4,8-10], que las reportadas para la ceria pura. La adición de Zr con la consiguiente formación del óxido mixto de Ce-Zr previene la sinterización del Ce [11], además mejora la movilidad del O_2 en la red [5] e incrementa la estabilidad térmica del sistema [12]. Generalmente, el principal soporte de los TWC es la alúmina, no obstante, cuando ésta es sometida a elevadas temperaturas y en un ambiente reductor, se puede inducir la formación de fases mixtas tipo perovskita (CeAlO_3) [13], provocando la pérdida irreversible del CeO_2 . Se ha reportado que el pretratamiento de la alúmina con La_2O_3 podría permitir la formación de una fase superficial LaAlO_3 [14,15], cristalográficamente muy parecida al CeAlO_3 que actuaría de barrera limitando la estabilización de iones Ce^{3+} , y, por consiguiente, la desactivación del óxido mixto. El uso de SiO_2 como soporte del óxido mixto, además de proporcionar una alta área superficial, podría evitar la pérdida de CeO_2 , dada su característica de ser un soporte más inerte que la Al_2O_3 [16]. El estudio de la combustión catalítica de metano es de particular importancia porque es el hidrocarburo más estable [17], además de que existe un interés mundial del uso del gas natural como fuente de energía alternativa [18]. El CO es emanado como subproducto de procesos industriales y de la combustión incompleta en los vehículos automotores, siendo estas emisiones altamente

riesgosas para la salud de los seres vivos, lo cual hace necesario buscar soluciones a esta problemática ambiental. El uso de Pd como fase activa está fundamentado en su uso en reacciones de combustión completa de hidrocarburos ligeros, especialmente, CH₄. Adicionalmente, el Pd es más económico que el Pt y el Rh [19]. Trabajos realizados por Fornasiero y col. [20] han reportado que el óxido mixto de Ce_xZr_{1-x}O₂ con una composición molar de cerio entre 50 y 70%, mostró los mejores resultados de OSC, por lo que en este trabajo se preparó un óxido mixto de Ce-Zr con una relación molar Ce/Zr=1,5, correspondiente a una composición molar de Ce del 60% (Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x).

En el presente trabajo se prepararon catalizadores de Pd soportado sobre Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/SiO₂ y Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/La₂O₃-Al₂O₃. Estas muestras fueron caracterizadas mediante la determinación del área superficial (método BET), fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR), quimisorción de CO, capacidad de almacenamiento de O₂ (OSC) y espectroscopia de infrarrojo de CO adsorbido (FTIR-CO). La actividad catalítica fue estudiada mediante las reacciones de oxidación de CH₄ y CO desde temperatura ambiente hasta 700 °C.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de los catalizadores. La preparación de los soportes de CeO₂/SiO₂, Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/SiO₂, CeO₂/La₂O₃-Al₂O₃ y Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/La₂O₃-Al₂O₃ se explica en detalle en un trabajo previo [21]. Estos soportes fueron calcinados a 700 °C por 4 h para obtener las muestras Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/SiO₂ (CeZr/Si) y Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/La₂O₃-Al₂O₃ (CeZr/LaAl), y como muestras de referencia CeO₂/SiO₂ (Ce/Si) y CeO₂/La₂O₃-Al₂O₃ (Ce/LaAl). Posteriormente, las muestras con Pd fueron preparadas siguiendo el método de impregnación a humedad incipiente, a partir de una solución acuosa de PdCl₂ 0,015 M (Aldrich) en HCl 0,1M en cantidades adecuadas para obtener cargas nominales de 0,5 y 1,5% p/p. Las muestras preparadas fueron: 0,5Pd/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/SiO₂ (0,5Pd/CeZr/Si), 1,5Pd/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/SiO₂ (1,5Pd/CeZr/Si), 0,5Pd/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/La₂O₃-Al₂O₃ (0,5Pd/CeZr/LaAl) y 1,5Pd/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/La₂O₃-Al₂O₃ (1,5Pd/CeZr/LaAl). Con fines comparativos, se prepararon las muestras de 0,5Pd/SiO₂ (0,5Pd/Si), 0,5Pd/CeO₂/SiO₂ (0,5Pd/Ce/Si), 0,5Pd/Al₂O₃ (0,5Pd/Al) y 0,5Pd/CeO₂/La₂O₃-Al₂O₃ (0,5Pd/Ce/LaAl). Después de la impregnación con la sal precursora de Pd, las muestras fueron calcinadas a 500 °C por 2 h, para finalmente ser almacenadas.

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

XRF. La composición química de todas las muestras fue determinada por Fluorescencia de rayos X empleando el espectrómetro SHIMADZU EDX-700HS, trabajando en base seca y a alto vacío. El contenido de Pd de las muestras soportadas sobre sílice fue determinada mediante un espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente Varian modelo Liberty AX, operando a una potencia 1,20 kW, flujo de plasma 15 L min⁻¹,

flujo auxiliar de 1,5 L min⁻¹, presión de nebulizador de 200 kPa, voltaje PMT 650 V y velocidad de bomba peristáltica de 15 rpm.

XRD. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras fueron registrados en un difractómetro Bruker D8 Focus, operando a 40 kV y 40 mA, a una velocidad de barrido de 12° 2θ min⁻¹, con un tamaño del paso de 0,02° y un tiempo por paso de 0,1 s, empleando una radiación Cu Kα. Las muestras fueron corridas como polvo prensado en un portamuestras de dispersión.

TPR. Las medidas de TPR fueron realizadas en una línea de acero inoxidable acoplada a un detector de conductividad térmica (TCD). 100 mg de muestra fueron sometidas a un tratamiento estándar de limpieza (TL) que consistió en un calentamiento (10 °C min⁻¹) en flujo de 5%O₂/He (GIV 30 ml min⁻¹) hasta 550 °C por 1 h. Luego de transcurrida la hora de pretratamiento, la muestra se enfrió hasta 150 °C en el mismo flujo de la mezcla, para luego conmutar a gas Ar (Praxair, 99,995%, 30 ml min⁻¹) y enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente, la muestra fue enfriada en el mismo flujo de Ar hasta -80 °C, por medio de una trampa de isopropanol-N₂ líquido. Seguidamente, se conmutó el flujo a 30 ml min⁻¹ de la mezcla 5,22%H₂/Ar (Praxair) y se removió la trampa fría, iniciando el registro del consumo de H₂ en una primera etapa de calentamiento libre (-80 a 25 °C), y, finalmente; un calentamiento controlado (10 °C min⁻¹) desde 25 hasta 950 °C. Para el cálculo de las áreas bajo la curva, el detector fue calibrado con CuO.

Quimisorción de CO. La quimisorción de CO fue llevada a cabo en la misma línea empleada en las pruebas de TPR. La relación CO/Pd fue evaluada mediante el método de pulsos. 100 mg de muestra fueron secadas en un flujo de 30 ml min⁻¹ de Ar (Praxair 99,995%) a 120 °C por 1 h. Seguidamente, la muestra ya enfriada, fue reducida en un flujo de 30 ml min⁻¹ de H₂ (generador Packard 99,999%) hasta 500 °C por 1 h. A continuación, se bajó la temperatura hasta 300 °C en el mismo flujo de H₂ para conmutar a Ar, manteniéndola a esta temperatura por 30 min. Posteriormente, la muestra fue enfriada hasta temperatura ambiente en flujo de Ar. Finalmente, se inyectaron pulsos de 1,47 μmol de CO hasta verificar que las áreas de las inyecciones fuesen constantes.

OSC. Estas pruebas se realizaron con 50 mg de muestra en la misma línea empleada en las pruebas de TPR. Inicialmente, la muestra fue sometida al TL antes descrito. Culminado el tratamiento de limpieza, se bajó la temperatura en el flujo de la mezcla de O₂(5%)/He hasta 500 °C. Alcanzada esta temperatura, el flujo se conmutó a 30 ml min⁻¹ de gas He (Praxair, 99,999%) y se mantuvo por 30 min, con el propósito de evacuar el O₂ que pueda quedar en el medio. Finalizada la evacuación, se hizo pasar un flujo de 60 ml min⁻¹ de mezcla reductora de H₂(5,22%)/Ar por 1 min a 500 °C, y luego, se evacuó a la misma temperatura con He por 15 min. Transcurridos los 15 min, la muestra fue enfriada hasta 150 °C en el mismo flujo de He. Finalmente, el flujo del reactor se direccionó hacia el detector con ayuda de las válvulas, y se esperó la estabilización de la señal base del TCD antes de iniciar la prueba. Se enviaron pulsos de 65,2 μL de mezcla de O₂(5%)/He al reactor a 150 °C, hasta observar constancia en las áreas de los pulsos.

IR-CO. La medición de los espectros se realizó en un espectrofotómetro SHIMADZU modelo IR PRESTIGE-21 de un sólo haz, empleando el detector de alta sensibilidad MCT (Hg-Cd-Te) enfriado con N₂ líquido, con velocidad de espejos de 9 mm s⁻¹, la apodización con la ecuación de “sqr triangle”, resolución de 2 cm⁻¹, dentro de un rango de 2300 a 1000 cm⁻¹ y utilizando 100 barridos. La muestra en forma de pastilla (densidad de la pastilla ≈ 18 mg cm⁻²) se colocó en el portamuestra y fue secada en flujo de 20 ml min⁻¹ de Ar (Aga, 99,999%) a 120 °C por 1 h. Seguidamente, la pastilla fue reducida en un flujo de 20 ml min⁻¹ de H₂ (Aga, 99,999%) incrementando la temperatura desde 120 °C hasta 450 °C a razón de 10 °C min⁻¹. La pastilla se mantuvo en flujo de H₂ a 450 °C por 1 h. Transcurrido el tiempo de reducción, se bajó la temperatura hasta 300 °C en flujo de H₂ y, alcanzada esta temperatura, se conmutó el gas a Ar, manteniendo la evacuación por 30 min. Terminado el tratamiento, la pastilla se enfrió hasta temperatura ambiente, y se continuó evacuando en Ar por 15 min. La pastilla se movió de la zona de tratamiento y se introdujo en la zona de análisis con ayuda del imán. Se tomó el *background* de la pastilla sin saturar, y seguidamente, la pastilla se sometió a un flujo continuo de CO (Praxair, 99,5%) a presión atmosférica por 10 min. Nuevamente, se evacuó en Ar por 30 min y se tomó el espectro, de tal forma que se obtienen las señales correspondientes a la adsorción de CO.

Actividad catalítica. Las reacciones de oxidación de CH₄ y CO se llevaron a cabo desde temperatura ambiente hasta 700 °C, en un reactor de cuarzo con 50 mg de muestra en un lecho fijo. Antes de la reacción, la muestra fue sometida al TL descrito anteriormente. Para la reacción de oxidación de CH₄ el reactor fue alimentado con una mezcla gaseosa de 103 ml min⁻¹ (velocidad espacial=24517 h⁻¹) constituida por CH₄ (Matheson 99,99%) y 5% O₂/He (GIV) en proporción estequiométrica (CH₄/O₂=0,5). La composición de CH₄ que no reaccionó fue analizada a la salida del reactor con un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500, equipado con una columna capilar de tamiz molecular 5A y un detector de ionización a la llama (FID). En la reacción de oxidación de CO, el reactor se alimentó con una mezcla gaseosa de 27 ml min⁻¹ (velocidad espacial=6382 h⁻¹) constituida por CO (Praxair, 99,5%) y 5% O₂/He (GIV) en proporciones estequiométricas (CO/O₂=2). La composición de CO que no reaccionó se determinó haciendo uso del cromatógrafo y de la columna antes descrita, empleando un detector de conductividad térmica (TCD).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Área superficial.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de área superficial BET para las muestras preparadas. La adición de las sales de Ce, Zr y Pd a los soportes de SiO₂ y La₂O₃-Al₂O₃ provoca una leve disminución en el área superficial, dado que durante la impregnación y posterior calcinación, los compuestos óxidos se depositan en las cavidades de los poros, y provocan el decrecimiento en el volumen de poros y en el área superficial específica [22].

Tabla 1. Composición química (% en peso) y área superficial (S_{BET}) de la diferentes muestras preparadas.

MUESTRA	Pd	CeO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	La ₂ O ₃	Cl	S_{BET} (m ² g ⁻¹)
SiO ₂	-	-	100	-	-	-	-	247
Ce/Si	-	17,47	82,53	-	-	-	-	210
CeZr/Si	-	15,22	79,24	-	5,54	-	-	198
0,5Pd/Si	0,36*	-	99,79	-	-	-	-	241
0,5Pd/Ce/Si	0,35*	17,32	82,33	-	-	-	-	210
0,5Pd/CeZr/Si	0,41*	10,54	84,94	-	3,84	-	0,27	208
1,5Pd/CeZr/Si	0,91*	10,14	85,71	-	2,92	-	0,33	201
La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	-	-	-	85,9	-	12,8	1,3	98
Ce/LaAl	-	17,4	-	65,5	-	14,4	2,7	100
CeZr/La-Al	-	10,0	-	69,5	5,8	13,1	1,6	89
0,5Pd/Al	0,39	-	-	99,27	-	-	0,34	140
0,5Pd/Ce/LaAl	0,46	18,25	-	64,32	-	14,61	2,36	98
0,5Pd/CeZr/LaAl	0,44	14,51	-	72,25	5,34	5,97	1,49	97
1,5Pd/CeZr/LaAl	1,36	13,27	-	75,18	4,26	4,67	1,26	107

(*) Determinado por la técnica ICP

XRF.

En la Tabla 1 se reporta la composición química de las muestras preparadas. La composición de CeO₂ en los soportes de Ce/Si y Ce/LaAl es muy cercana al valor nominal. Este valor nominal de CeO₂ ó del óxido mixto corresponde con el de una monocapa del óxido sobre la superficie (16,7%) [23]. Los valores mostrados para los óxidos mixtos se encuentran alrededor del 15-20%. El contenido de Pd es muy próximo al valor nominal. Por la técnica de XRF, no fue posible cuantificar el contenido de Pd en las muestras soportadas sobre SiO₂, por lo cual fue necesario emplear la técnica de ICP. El soporte de La₂O₃-Al₂O₃ tiene la capacidad de retener cloro aún después de la calcinación a 700 °C por 4 h, mientras que el soporte SiO₂, dado su carácter de mayor inercia, no retiene cloro proveniente de las sales precursoras, a excepción de las muestras de 0,5Pd/CeZr/Si y 1,5Pd/CeZr/Si. Sin embargo, estas muestras presentan un menor contenido de cloro que las de Pd soportado sobre CeZr/LaAl.

XRD.

En la Figura 1 se presenta el diagrama de difracción de rayos X de las muestras soportadas sobre CeZr/Si y CeZr/LaAl. La señal correspondiente al ángulo 2θ de 28,6° se atribuye al plano (111) de la estructura tipo fluorita del CeO₂. Las señales a 32,7°; 47,6° y 56,8° también son reportadas como señales de difracción correspondientes al CeO₂ [24,25]. Pruebas de XRD realizadas a las muestras de Ce/Si, CeZr/Si, Ce/LaAl y CeZr/LaAl indicaron la formación del óxido mixto, al verificarse un desplazamiento de la señal correspondiente al plano (111) hacia ángulos mayores [21], indicativo de la incorporación del Zr dentro de la red del CeO₂. La señal observada a 17,7° en la Figura 1A, corresponde al soporte sílice [26]. En la Figura 1B, las señales de difracción observadas corresponden al óxido mixto de CeZr y a la alúmina [24,25,27].

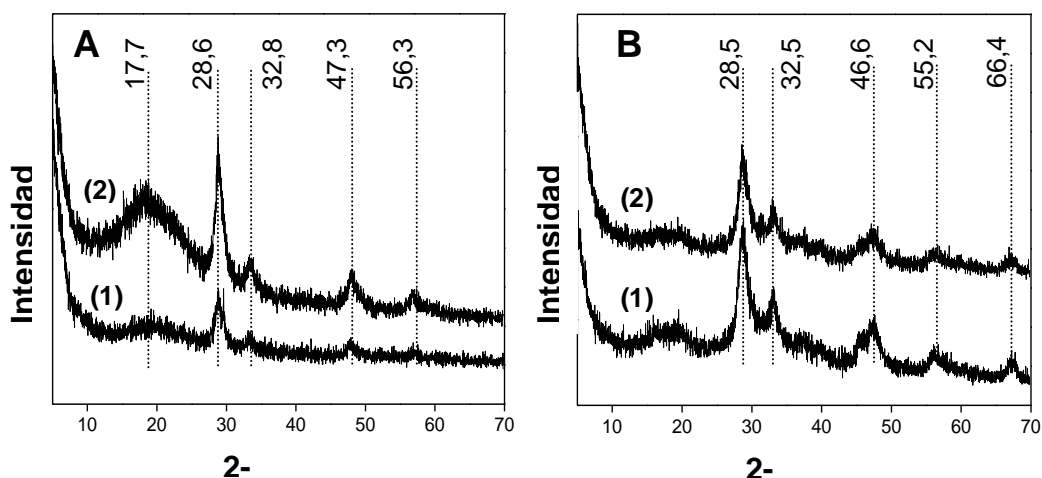


Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de CeZr/Si (A1), 1,5Pd/CeZr/Si (A2), CeZr/LaAl (B1) y 1,5Pd/CeZr/LaAl (B2).

TPR.

En la Figura 2 se muestran los diagramas de TPR de las muestras preparadas sobre sílice. Pruebas realizadas a los soportes SiO_2 y $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ no mostraron señales de reducción. La muestra de 0,5Pd/Si reportó una única señal de reducción con un máximo a 46 °C, relacionado con la reducción de partículas cristalinas de PdO [28]. El consumo de H_2 de esta muestra fue de 27,4 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ muy cercano al valor teórico esperado de 33,8 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 2), indicativo de que la mayor parte del Pd se encuentra oxidado. El perfil de TPR del soporte CeZr/Si (Figura 2e) muestra dos señales con máximos a 438 y 747 °C, que corresponden a la reducción de los iones Ce^{4+} másico y superficial, respectivamente [29]. La incorporación de Pd a este soporte promueve el desplazamiento de la señal a 438 °C observado en la muestra de CeZr/Si (Figura 2e), sugiriendo la reducción de los iones Ce^{4+} superficiales a más bajas temperaturas [24]. Por debajo de los 200 °C para las muestras que contienen Pd y Ce (Figuras 2b-d), estaría ocurriendo la reducción simultánea de especies de PdO [29] junto con la de los iones Ce^{4+} superficial, dado los valores de consumo de H_2 registrados para estas muestras en la zona de bajas temperaturas hasta los 200 °C, donde el consumo registrado para la reducción del PdO es mayor que el teórico requerido para su total reducción. Las señales observadas a 830 °C corresponden a la reducción de Ce^{4+} másico, cuyo consumo de H_2 es prácticamente constante (106 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$).

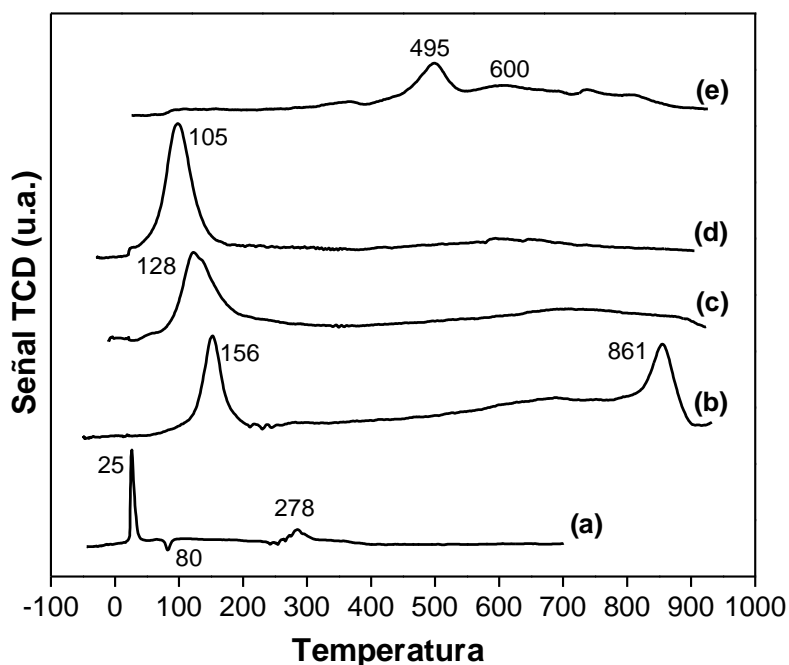


Figura 2. Consumo de H₂ registrado para las muestras (a) 0,5Pd/Si; (b) 0,5Pd/Ce/Si; (c) 0,5Pd/CeZr/Si; (d) 1,5Pd/CeZr/Si; (e) CeZr/Si.

Tabla 2. Consumo de H₂ (μmol H₂ g⁻¹) y relación CO/Pd de las muestras.

MUESTRA	Consumo 1 ^a	Consumo 2 ^b	Consumo Teórico PdO*	Consumo Teórico CeO ₂ *	Relación CO/Pd
Ce/Si	-	472,2	-	508,4	-
CeZr/Si	-	323,6	-	441,5	-
0,5Pd/Si	27,4	-	33,8	-	0,128
0,5Pd/Ce/Si	73,2	212,1	32,9	503,1	0,137
0,5Pd/CeZr/Si	133,6	105,3	38,6	306,2	0,275
1,5Pd/CeZr/Si	161,2	106,8	85,5	294,6	0,077
Ce/LaAl	-	466,7	-	505,5	-
CeZr/LaAl	-	236,3	-	290,5	-
0,5Pd/Al	26,8	8,5	36,6	-	0,075
0,5Pd/Ce/LaAl	120,0	253,6	43,2	530,1	0,057
0,5Pd/CeZr/LaAl	150,6	113,7	41,3	421,5	0,236
1,5Pd/CeZr/LaAl	191,4	48,8	127,8	385,5	0,106

^(a) Consumo 1 corresponde al consumo de H₂ (μmol H₂ g⁻¹) desde bajas temperaturas hasta 200 °C

^(b) Consumo 2 corresponde al consumo de H₂ (μmol H₂ g⁻¹) desde 200 °C hasta 900 °C

^(*) Consumo teórico de H₂ (μmol H₂ g⁻¹) basado en los resultados de ICP y XRF

Al comparar los perfiles de TPR de las muestras de 0,5Pd/Ce/Si (Figura 2b), 0,5Pd/CeZr/Si (Figura 2c) y 1,5Pd/CeZr/Si (Figura 2d) y dada la naturaleza inerte de la sílice, es posible sugerir dos hipótesis: 1) la existencia de una interacción preferencial entre las especies de PdO y Ce ó CeZr, lo cual modifica su grado de reducibilidad, registrando diferentes máximos en el perfil de TPR por debajo de los 200 °C, 2) la presencia de partículas de PdO de distintos tamaños. Entre las muestras de 0,5Pd/Ce/Si y 0,5Pd/CeZr/Si, los cambios observados en los perfiles de TPR indican que la presencia de Zr produce un cambio en el comportamiento redox. Pruebas de TPR realizadas sobre una muestra de ZrO_2/SiO_2 [30] reportaron un consumo de H_2 con un máximo a 654 °C, por lo que en las muestras que contienen ZrO_2 no se descarta que exista una pequeña contribución en la señal de reducción. En la Figura 3 se reportan los perfiles de reducción de las muestras de Pd soportadas sobre CeZr/LaAl, y como referencia, las de 0,5Pd/Al, 0,5Pd/Ce/LaAl y el soporte. El soporte (Figura 3e) registró un máximo en la señal de reducción a 495 °C, continuando con una amplia señal de consumo de H_2 hasta los 900 °C. Al igual que en el caso del soporte de CeZr/Si (Figura 2e), la señal a más baja temperatura está relacionada con la reducción de los iones Ce^{4+} superficiales, mientras que el consumo observado a más alta temperatura corresponde con la reducción de los iones Ce^{4+} másicos.

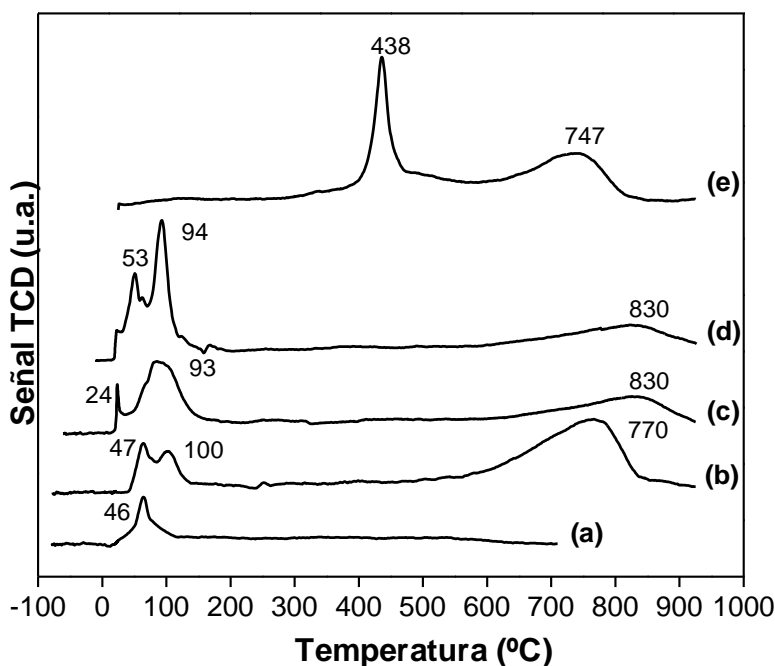


Figura 3. Consumo de H_2 registrado para las muestras (a) 0,5Pd/Al; (b) 0,5Pd/Ce/LaAl; (c) 0,5Pd/CeZr/LaAl; (d) 1,5Pd/CeZr/LaAl; (e) CeZr/LaAl.

La naturaleza del soporte también reportó cambios en el comportamiento redox, al observarse claras diferencias en la intensidad de las señales de reducción. Los perfiles de las muestras de Pd/CeZr/LaAl mostraron una única señal de consumo de H₂ con un máximo a temperaturas menores a los 130 °C. A diferencia de la sílice, la alúmina es un soporte que puede interactuar con el Ce ó CeZr para formar especies tipo aluminato, que podrían afectar la naturaleza de las especies de PdO presentes en la muestra. No se apreciaron señales de reducción por encima de los 200 °C, aunque si se observó un leve levantamiento de la señal, que permitió cuantificar el consumo de H₂ en esta zona. El consumo de H₂ aumentó ligeramente con la carga de Pd en la zona de bajas temperaturas, mientras que en la zona entre los 200 y 900 °C, este consumo disminuyó. Este resultado estaría indicando que el Pd promueve la reducción del Ce⁴⁺ a bajas temperaturas. Al comparar los perfiles de reducción de las muestras 0,5Pd/Ce/LaAl (Figura 3b) y 0,5Pd/CeZr/LaAl (Figura 3c) se observa que a altas temperaturas la intensidad de la señal de reducción de los iones Ce⁴⁺ másicos de la muestra de 0,5Pd/CeZr/LaAl es baja comparada con la señal bien definida a 861 °C para la muestra de 0,5Pd/Ce/LaAl. Este comportamiento estaría sugiriendo que la incorporación del Zr a la red del CeO₂ promueve la reducción de este último a más baja temperatura. Kozlov y col. [10] reportaron que la distorsión de la red de O²⁻ en el óxido mixto permite una mayor movilidad del oxígeno, por lo que el proceso de reducción no sólo se limita a la superficie, sino también se facilita la reducción másica. En relación a la muestra de 0,5Pd/Al empleada como referencia, se observaron dos señales de consumo de H₂ con máximos a 25 y 278 °C, siendo la primera señal relacionada con la reducción de especies de PdO cristalino, mientras que la de más alta temperatura corresponde con la reducción de partículas de PdO_x en fuerte interacción con el soporte [28,31]. La señal negativa observada 80 °C puede asociarse con la descomposición de la fase β-hidruro de Pd [28]. Esta señal no fue observada en el resto de las muestras, posiblemente por la amplia señal de consumo de H₂ a temperaturas menores a 200 °C, en la cual se estaría solapando la descomposición de la fase β-hidruro de Pd con el consumo de H₂.

Quimisorción de CO.

En la Tabla 2 se reportan los valores de la relación CO/Pd. No se detectó quimisorción de CO para los soportes preparados, por lo tanto, los soportes no tienen la capacidad de quimisorber CO y la relación que se reporta está referida al Pd. Los valores de la relación CO/Pd para las muestras fueron relativamente bajos, indicando una baja dispersión del Pd. Los valores de la relación CO/Pd reportados para las muestras soportadas sobre SiO₂ son ligeramente superiores a los obtenidos para las soportadas sobre La₂O₃-Al₂O₃, lo cual podría explicarse en el mayor valor de área superficial de la sílice, que podría promover una mejor dispersión del Pd. Al comparar las muestras con la misma carga de Pd pero distinto soporte, es evidente que la presencia de Zr mejora la dispersión metálica. Este ligero incremento en la dispersión también puede ser explicado en el uso de una sal de Pd basada en cloro, dada la interacción entre los grupos hidroxilos del soporte y los aniones de la sal precursora [25]. En general se reportaron valores bajos de la relación CO/Pd, que pudiesen relacionarse con la interacción preferencial entre el Pd y el óxido mixto, más que con el soporte de alúmina ó sílice, de área relativamente mayor que el del óxido mixto. Iglesias-Juez [32] reportaron que en catalizadores de Pd soportados en Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃, el metal interactuaba preferencialmente con el Ce-Zr que con la Al₂O₃, por lo que el Pd se

localiza predominantemente sobre la fase sólida de $Ce_xZr_{1-x}O_2$. Como el área superficial de $Ce_xZr_{1-x}O_2$ es pequeña comparada con la alúmina ó la sílice, los cristales de Pd están más cercanos y son más susceptibles a sinterizar, lo cual genera bajas dispersiones.

OSC.

En la Tabla 3 se reportan los resultados de OSC para las muestras preparadas. Los soportes de SiO_2 y $La_2O_3-Al_2O_3$ no reportaron quimisorción de O_2 . A excepción del soporte de CeZr/Si, las muestras sin Pd reportaron valores de OSC muy similares, al observar los valores expresados como $\mu mol O_2$ por gramo de soporte. Este resultado podría sugerir que la presencia de Zr no mejoró la OSC del CeO_2 , indicativo de que el efecto promotor del óxido mixto no fue observado. Sin embargo, al expresar estos valores como $\mu mol O_2$ por gramo de CeO_2 (valores entre paréntesis), si se observó el esperado incremento en la OSC. Esta OSC mejorada puede explicarse por las vacantes de O_2 que se generan al sustituir los iones de la red del CeO_2 por iones Zr, los cuales tienen radio iónico más pequeño. Además, la incorporación de los iones Zr disminuye la energía para la reducción del Ce^{4+} y promueve una alta movilidad del O_2 en la red [27]. La incorporación de Pd a los distintos soportes causa una mejora sustancial en la OSC, exceptuando las muestras de 0,5Pd/Si y 0,5Pd/Al, cuya baja OSC está relacionada con la ausencia del promotor redox. El incremento en la OSC en el resto de las muestras que contienen Pd se debe a la fácil adsorción y al *spillover* de H_2 desde las partículas metálicas de Pd hacia la superficie del CeO_2 ó del óxido mixto que facilita la reducción del ión Ce^{4+} a Ce^{3+} , favoreciendo el comportamiento redox e incrementando la capacidad de consumo de oxígeno [4,33].

Tabla 3. Valores de capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) y de la relación de áreas correspondientes a las bandas de absorción de CO puente y lineal (CO_P/CO_L).

MUESTRA	OSC ($\mu mol O_2 g^{-1}$)	CO_P/CO_L
Ce/Si	2,2 (12,6)	-
CeZr/Si	14,1 (92,8)	-
0,5Pd/Si	1,1	∞
0,5Pd/Ce/Si	25,3	4,47
0,5Pd/CeZr/Si	52,1	1,09
1,5Pd/CeZr/Si	59,9	1,44
Ce/LaAl	4,6 (26,4)	-
CeZr/LaAl	3,5 (35,0)	-
0,5Pd/Al	2,4	0,97
0,5Pd/Ce/LaAl	24,7	0,83
0,5Pd/CeZr/LaAl	34,6	1,08
1,5Pd/CeZr/LaAl	40,9	1,68

Valores entre () están expresados como $\mu mol O_2 g^{-1} CeO_2$

IR-CO.

En las Figuras 4 y 5 se representan los espectros de infrarrojo registrados para las muestras de Pd soportadas sobre CeZr/Si y CeZr/LaAl, respectivamente. Sólo se registran las bandas entre los 1800 y 2200 cm^{-1} , dado que es en esta zona donde se observan las bandas relacionadas con la adsorción de CO sobre el Pd [34]. En los soportes de CeZr/Si (Figura 4a) y CeZr/LaAl (Figura 5a) no se registraron señales de absorbancia. En general, se reportaron tres bandas de absorbancia alrededor de los 2154, 2086 y 1970 cm^{-1} . La banda a 2154 cm^{-1} puede estar relacionada con especies de $\text{Pd}^{2+}\text{-CO}$, que podría explicarse con la presencia de iones de Pd^{2+} residuales estabilizados por iones cloruro, los cuales no fueron eliminados por el tratamiento de reducción empleado [35]. Este comentario puede corroborarse con los contenidos de Cl reportados en la Tabla 1 para estas muestras, siendo las que están soportadas sobre CeZr/LaAl las que poseen un mayor % de Cl, y cuya banda a 2154 cm^{-1} es de mayor intensidad que la reportada para las muestras de Pd soportadas sobre CeZr/Si. La banda alrededor de los 2080 cm^{-1} corresponde a CO linealmente adsorbido sobre átomos superficiales de Pd^0 , mientras que la banda a 1970 cm^{-1} está relacionada con CO enlazado en forma puente entre dos átomos de Pd metálico [36]. En la Tabla 3 se reportan las relaciones de áreas entre las bandas correspondientes a CO puente y lineal (CO_P/CO_L). Una relación CO_P/CO_L cercana a 1 indica que las especies de CO puente y lineal están presentes en la misma proporción. Un aumento en la carga de Pd promueve un incremento en la relación CO_P/CO_L , lo cual sugiere una disminución en la dispersión del Pd, ya que la presencia de átomos de Pd muy próximos induce a la formación de enlaces tipo puente. Esta sugerencia también está soportada por la disminución en la relación CO/Pd con el incremento en la carga de Pd, reportada en la Tabla 2.

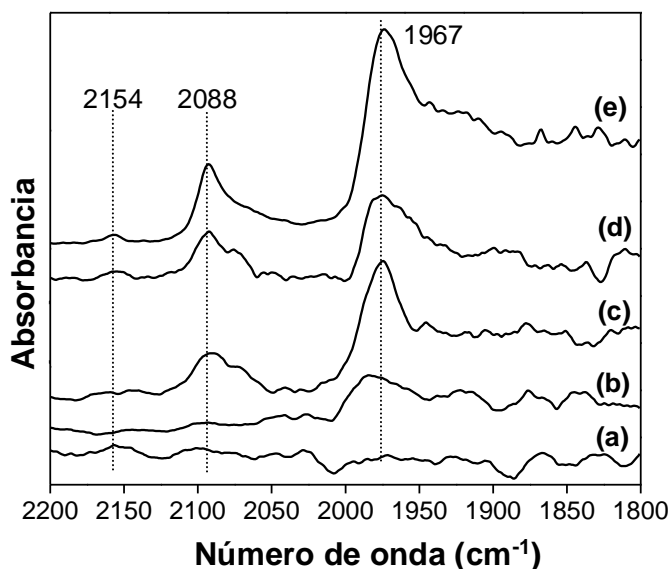


Figura 4. Espectros de IR de CO adsorbido a 25 °C para las muestras (a) CeZr/Si; (b) 0,5Pd/Si; (c) 0,5Pd/Ce/Si; (d) 0,5Pd/CeZr/Si; (e) 1,5Pd/CeZr/Si.

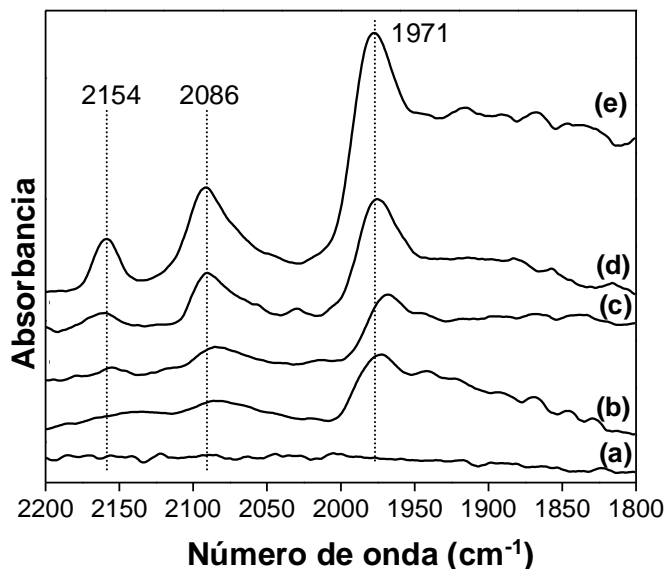


Figura 5. Espectros de IR de CO adsorbido a 25 °C para las muestras (a) CeZr/LaAl; (b) 0,5Pd/Al; (c) 0,5Pd/Ce/LaAl; (d) 0,5Pd/CeZr/LaAl; (e) 1,5Pd/CeZr/LaAl.

Actividad catalítica.

En las Figuras 6 y 7 se muestran las curvas de conversión de metano en función de la temperatura para los distintos catalizadores soportados sobre CeZr/Si y CeZr/LaAl, respectivamente, luego del tratamiento estándar de limpieza.

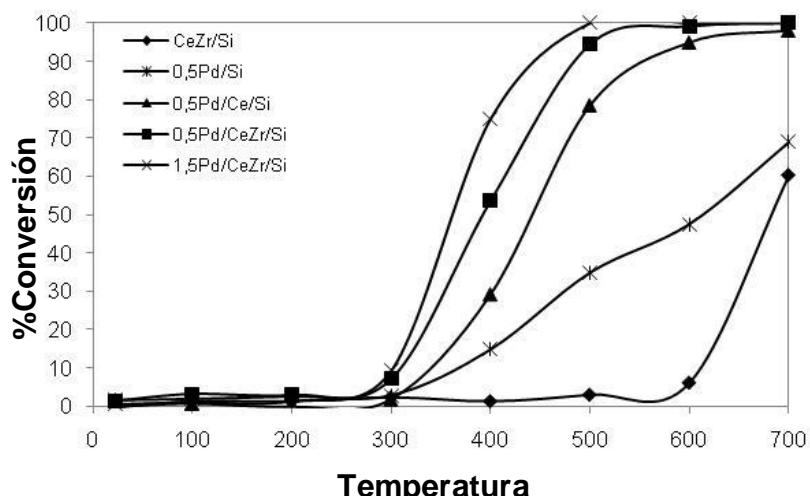


Figura 6. Curvas de %Conversión vs Temperatura correspondientes a la oxidación de metano en condiciones estequiométricas ($\text{CH}_4/\text{O}_2=0,5$) luego del tratamiento de limpieza para los catalizadores soportados sobre CeZr/Si. (◆) CeZr/Si; (○) 0,5Pd/Si; (▲) 0,5Pd/Ce/Si; (■) 0,5Pd/CeZr/Si; (x) 1,5Pd/CeZr/Si.

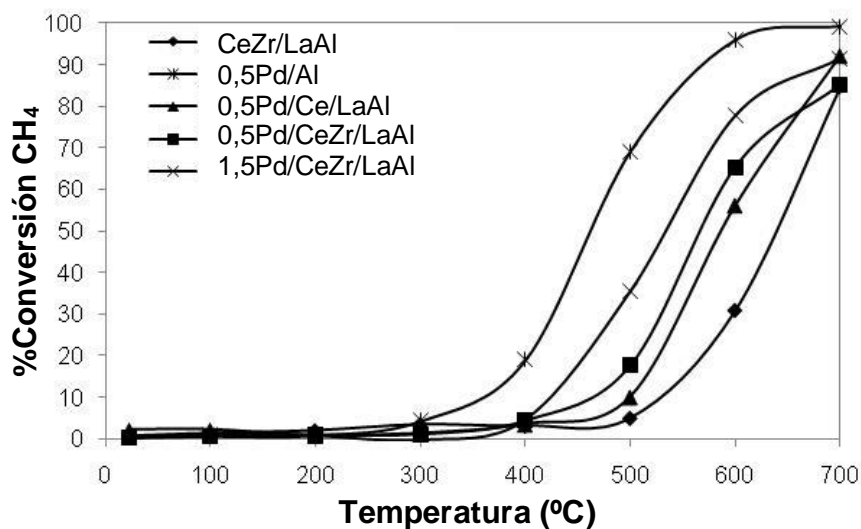


Figura 7. Curvas de %Conversión vs Temperatura correspondientes a la oxidación de metano en condiciones estequiométricas ($\text{CH}_4/\text{O}_2=0,5$) luego del tratamiento de limpieza para los catalizadores soportados sobre CeZr/Si. (◆) CeZr/LaAl; (○) 0,5Pd/Al; (▲) 0,5Pd/Ce/LaAl; (■) 0,5Pd/CeZr/LaAl; (x) 1,5Pd/CeZr/LaAl.

Pruebas realizadas a los soportes SiO_2 , $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Ce/Si no reportaron actividad catalítica. Para medir la actividad catalítica de las muestras, se registró la temperatura para

alcanzar un 50% de conversión de CH₄ ó de CO, es lo que se denomina temperatura de light off (T_{light off}). En la Tabla 4 se reportan las T_{light off} (°C) de las muestras para las distintas reacciones estudiadas. Para ambas reacciones, aunque los soportes reportaron una baja actividad catalítica, las muestras de CeZr/Si y CeZr/LaAl mostraron una menor T_{light off} que los soportes Ce/Si y Ce/LaAl, indicativo de una mejora en la actividad con la incorporación de Zr. Esta mejora en la actividad podría relacionarse con la mayor movilidad del O₂ en la red del óxido mixto, dado los resultados de OSC obtenidos (Tabla 3).

Tabla 4. Temperaturas de light off (°C) de las muestras determinadas para un 50% de conversión de CH₄ y CO.

CATALIZADOR	CH ₄	CO
Ce/Si	-	500
CeZr/Si	680	430
0,5Pd/Si	615	255
0,5Pd/Ce/Si	540	260
0,5Pd/CeZr/Si	390	140
1,5Pd/CeZr/Si	367	155
Ce/LaAl	670	495
CeZr/LaAl	635	435
0,5Pd/Al	460	255
0,5Pd/Ce/LaAl	585	245
0,5Pd/CeZr/LaAl	555	225
1,5Pd/CeZr/LaAl	535	250

Para todas las muestras, la adición de Pd mejora la actividad catalítica. Para la reacción de oxidación de CH₄ se observó una leve disminución en la T_{light off} con el incremento en la carga de Pd. Luo y Zheng [19] llevaron a cabo estudios de oxidación de CH₄ sobre muestras de Pd soportadas sobre un óxido mixto de Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ y concluyeron que las partículas grandes de PdO son los sitios activos para la oxidación de CH₄. En buen acuerdo con los resultados de Luo y Zheng, en el presente trabajo los resultados de TPR, quimisorción de CO e IR-CO obtenidos indican una baja dispersión, relacionado con la existencia de partículas de PdO cristalino. La mayor actividad catalítica observada para las muestras de Pd soportado sobre CeZr/Si, está relacionada con los altos valores de OSC reportados (Tabla 3). Al comparar las muestras de Pd/CeZr/Si con las de Pd/CeZr/LaAl se observó una baja actividad catalítica para las últimas muestras, indicativo de que el efecto del soporte juega un papel importante en el comportamiento catalítico. Posiblemente, el alto % de Cl reportado para las muestras de Pd soportado sobre CeZr/LaAl puede explicar estas diferencias en actividad. Kepinski y col. [37] reportaron que el uso de sales precursoras de los metales a base de cloro en catalizadores que contienen ceria, promueven la presencia en superficie de CeOCl tetragonal aún después de ser sometidos a tratamientos de reducción en H₂ a 600 °C ó temperaturas mayores, afectando las propiedades de quimisorción y actividad catalítica de catalizadores de M(Pt,Rh,Pd)/CeO₂. Llama la atención el hecho de que la muestra de 0,5Pd/Al mostró la mayor actividad (T_{light off}=460 °C) entre las muestras

que poseen Al_2O_3 y no fuesen las de óxido mixto de CeZr/LaAl quienes reportaran esta actividad. Este resultado estaría indicando que la actividad de las distintas muestras estudiadas está determinada por la naturaleza de las especies de Pd presentes en superficie, dado que los resultados de TPR, quimisorción de CO e IR-CO han sugerido cambios en las propiedades redox y del tamaño de las partículas de Pd dependiendo del soporte. Para la reacción de oxidación de CO, el comportamiento de las curvas de conversión de CO vs temperatura son similares a las observadas para la reacción de oxidación de metano. Cabe mencionar que a pesar de que esta reacción tiene lugar en ausencia de catalizador, la misma se inicia por encima de los 400 °C, alcanzando una conversión de 16% a 500 °C y una conversión máxima de 60% a 700 °C. Esto indica que en los resultados reportados en la Tabla 4 no debe existir contribución de la transformación de CO por efecto térmico, ya que cuando la conversión comienza a ser importante (500 °C), las muestras ya han registrado el 50% de conversión a $T_{\text{light off}}$ menores a los 500 °C. Los catalizadores de Pd soportados sobre CeZr/Si reportaron las más bajas $T_{\text{light off}}$, indicativo de una mejor actividad catalítica. Se ha reportado que la presencia de pequeñas partículas de PdO favorece la reacción de oxidación de CO [19,38]. Esta observación se correlaciona con los resultados de quimisorción de CO para la muestra de 0,5Pd/CeZr/Si (Tabla 2), la cual sugiere una mejor dispersión para esta muestra (CO/Pd=0,275). Las mejoras observadas en la actividad catalítica pueden estar relacionadas con la presencia del promotor redox de CeZr, del cual se ha indicado que posee una buena estabilidad térmica y una excelente capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno comparado con otros óxidos mixtos basados en cerio [39], además de la presencia de partículas de Pd más pequeñas que puedan activar más CO. La ligera disminución en la actividad con el incremento en la carga de Pd estaría indicando que una pequeña cantidad de Pd es suficiente para crear un sitio activo para la reacción de oxidación de CO, y al aumentar la carga de Pd se promueve la presencia de PdO másico, el cual no es considerado activo para esta reacción. Al igual que lo observado para la reacción de metano, el alto contenido de cloro en estas muestras (10 veces mayor al reportado para las muestras soportadas sobre sílice), podría estar afectando su comportamiento catalítico.

CONCLUSIONES

Los resultados de TPR mostraron que la composición del soporte utilizado generó cambios en la naturaleza de las especies de PdO presentes en superficie, al observarse claras diferencias en la intensidad de las señales de reducción. Los consumos de H_2 calculados para las muestras que contienen Pd y Ce indican que por debajo de 200 °C estaría ocurriendo la reducción simultánea de especies de PdO junto con la de iones Ce^{4+} superficiales. Los valores de la relación CO/Pd fueron relativamente bajos, indicativo de una baja dispersión del metal. Sin embargo, la presencia de Zr mejoró notablemente la dispersión del Pd en las muestras con baja carga del metal. Factores como la presencia de cloro y/o el uso de un soporte inerte pudiese estar afectando negativamente la capacidad adsorptiva de las muestras, observado en los resultados de quimisorción de CO de los soportes. La incorporación de Zr y Pd mejoró notablemente la OSC, debido a la generación de vacantes de oxígeno generadas al sustituir los iones de la red del CeO_2 por Zr, mientras

que el Pd facilitó la reducción del soporte vía *spillover* generando un incremento en las vacantes de oxígeno. Los resultados de IR-CO demostraron que el Pd en las muestras Pd/CeZr/LaAl se estabilizó en un alto estado de oxidación (Pd²⁺) posiblemente por la presencia de iones de Pd²⁺ residuales estabilizados por iones cloruro que no fueron eliminados por el tratamiento de calcinación y reducción. La reacción de combustión de metano se ve favorecida a altas cargas de Pd, mientras que para la reacción de oxidación de CO sólo una pequeña cantidad de Pd es necesaria para formar un sitio activo que promueva esta reacción, por lo que la presencia de partículas pequeñas de Pd puede considerarse como la fase activa.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de La Universidad del Zulia (CONDES) por el apoyo financiero prestado. Agradecemos al Instituto Zuliano de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (INZIT) por su colaboración en los pruebas de XRD. A la Profa. Ligbel Sánchez y al Lic. Alberto Campos del Laboratorio de Nuevos Materiales de la Facultad Experimental de Ciencias por su gentileza en la realización de las pruebas de ICP.

REFERENCIAS

1. J.C. Guibet, E. Faure-Birchem. "Fuels and Engines: Technology, Energy, Environment", Editions Technip, Vol. 1, Paris, 1999. pp. 1-385.
2. R. Heck, R. Farrauto. Appl. Catal. A: Gen. 221 (2001) 443.
3. B. Harrison, A. Diwell, C. Hallet. Precious Metals Rev. 32(2) (1988) 73.
4. H. He, H.X. Dai, L.H. Ng, K.W. Wong, C.T. Au. J. Catal. 206 (2002) 1.
5. R. Di Monte, P. Fornasiero, J. Kaspar, P. Rumori, G. Gubitosa, M. Graziani. Appl. Catal. B: Env. 24 (2000) 157.
6. A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti. Catal. Today 50 (1999) 353.
7. S. Bernal, G. Blanco, M.A. Cauqui, M.P. Corchado, C. Larese, J.M. Pintado, J.M. Rodríguez-Izquierdo. Catal. Today 53 (1999) 607.
8. G. Vlaic, R. Di Monte, P. Fornasiero, E. Fonda, J. Kaspar, M. Graziani. J. Catal. 182 (1999) 378.
9. P. Fornasiero, G. Rao, J. Kaspar, F. Erario, M. Graziani. J. Catal. 175 (1998) 269.
10. A. Kozlov, D. Kim, A. Yezerets, P. Andersen, H. Kung, M. Kung. J. Catal. 209 (2002) 417.
11. B. Yue, R. Zhou, Y. Wang, X. Zheng. Appl. Catal. A: Gen. 295 (2005) 31.
12. M. Pijolat, M. Prin, M., Soustelle, O. Touret, P. Nortier. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 91 (1995) 3941.
13. G. Graham, P. Schmitz, R. Usmen, R. McCabe. Catal. Lett. 17 (1993) 175.
14. Y. Hong, F. Chen, J. Fripiat. Catal. Letters 17 (1993) 187.
15. R. Shannon, C. Previt. Acta Crystallogr. B25 (1969) 925.
16. C. Satterfield. "Heterogeneous Catalysis in Practice", Mc Graw Hill. New York, 1980. p. 92.
17. R. Burch, F.J. Urbano. Appl. Catal. A: Gen. 124 (1995) 121.
18. A.M. De Groute, G.F. Froment. Appl. Catal. A: Gen. 138 (1996) 245.
19. M.F. Luo, X.M. Zheng. Appl. Catal. A: Gen. 189 (1999) 15.
20. P. Fornasiero, R. Di Monte, G. Ranga Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani. J. Catal. 151 (1995) 168.
21. V. Ferrer, D. Finol, M. Ramos, E. Plaza. Ciencia 18(3) (2010) 209.

22. S. Damyanova, C. Perez, M. Schmal, J. Bueno. *Appl. Catal. A: Gen.* 234 (2002) 271.
23. S. Bernal, J. Calvino, G. Cifredo, J. Gatica, J. Pérez Omil, J. Pintado. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 3499.
24. R. Sasikala, N.M. Gupta, S.K. Kulshreshtha. *Catal. Lett.* 71 (2001) 69.
25. R.A. Daley, S.Y. Christou, A.M. Efstathiou, J.A. Anderson. *Appl. Catal. B: Env.* 60 (2005) 117.
26. G. Águila, F. Gracia, P. Araya. *Appl. Catal. A: Gen.* 343 (2008) 16.
27. G. Balducci, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, M. Saiful Islam, J. Gale. *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1750.
28. H. Lieske, J. Volter. *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1841.
29. D. Finol, A. Moncada, J. Méndez, J. Sánchez, H. Vidal. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia* 25 (2002) 149.
30. V. Ferrer, D. Finol, D. Rodriguez, F. Domínguez, R. Solano, J. Zárraga, J. Sánchez. *Catal. Letter* 132 (2009) 292.
31. T. Baldwin, R. Burch. *Appl. Catal.* 66 (1990) 337.
32. A. Iglesias-Juez, A. Martínez-Arias, A. Hungría, J. Anderson, J. Conesa, J. Soria, M. Fernández-García. *Appl. Catal. A: Gen.* 259 (2004) 207.
33. H. Yao, Y. Yao. *J. Catal.* 86 (1984) 254.
34. C. Thomas, O. Gorce, C. Fontaine, J. Krafft, F. Villain, G. Djéga-Mariadassou. *Appl. Catal. B: Env.* 63 (2006) 201.
35. E. Sales, J. Jove, M. Mendes, F. Bozon-Verduraz. *J. Catal.* 195 (2000) 88.
36. E. Garbowski, C. Feuni-Jantou, N. Mouaddib, M. Primet. *Appl. Catal. A: Gen.* 109 (1994) 277.
37. L. Kepinski, M. Wolcyrz, J. Okal, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 507.
38. M. Luo, Z. Hou, X. Yuan, X. Zheng, *Catal. Lett.* 50 (1998) 205.
39. P. Granger, J. lemonier, N. Sergent, A. Aboukais, L. Leclercq, G. Leclercq. *Topics in Catal.* 16/17 (2001) 89.