

REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE NITRÓGENO POR EL MONÓXIDO DE CARBONO EN PRESENCIA DE OXÍGENO, CON UN CATALIZADOR DE PALADIO SOPORTADO EN ALÚMINA, FRESCO Y ENVEJECIDO

L. J. HOYOS M.* , H. PRALIAUD‡ y M. PRIMET‡

Ecopetrol - Instituto Colombiano del Petróleo, A.A. 4185 Bucaramanga, Santander, Colombia

‡Institut de Recherches sur la Catalyse, 2 Av. Albert Einstein, 69626 Villeurbanne, Francia

Se estudia la reducción del monóxido de nitrógeno por el monóxido de carbono en presencia de oxígeno con un catalizador a base de paladio, soportado en alúmina. El envejecimiento térmico en atmósfera oxidante y húmeda provoca una pérdida importante de la dispersión metálica. Sin embargo, el catalizador envejecido posee una actividad catalítica en la oxidación del monóxido de carbono y en la reducción del óxido de nitrógeno más importante que el catalizador fresco. Se determinó la dispersión metálica y el estado superficial de los sólidos después de la reacción. El estado de oxidación y el tipo de óxido presente en superficie son diferentes para los sólidos fresco y envejecido. Se propone que estas diferencias son responsables de la mayor actividad del sólido envejecido.

The reduction of nitrogen oxide with carbon monoxide in presence of oxygen over a palladium based catalysts is studied. Metal dispersion decreases with the thermal aging of the fresh solid in a wet and oxidant atmosphere. However, the aged solid shows a catalytic activity for the oxidation of carbon monoxide and the reduction of nitrogen oxide higher than the fresh solid. After reaction, particle sizes and surface state were determined. The state of oxidation and the kind of surface oxide are different for the fresh and aged solids.

Palabras claves: *convertidores catalíticos, reducción del óxido de nitrógeno, envejecimiento térmico, paladio.*

* A quien debe ser enviada la correspondencia

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores de descontaminación automovil más ampliamente utilizados contienen metales nobles (Pt, Rh, Pd), depositados sobre alúmina modificada por aditivos (Dwyer, 1982). Estos catalizadores deben realizar tanto la oxidación del monóxido de carbono y de los hidrocarburos no quemados como la reducción de los óxidos de nitrógeno. Esta última reacción es principalmente catalizada por el rodio. Además, dadas las condiciones de funcionamiento de los motores de gasolina, los sólidos deben efectuar las reacciones precedentes en un amplio rango de temperaturas que van desde los 500 hasta los 1.300 K. Debido al precio particularmente elevado del rodio, un número importante de trabajos han sido consagrados a la búsqueda de fases activas de sustitución. Entre estas últimas, el paladio aparece como un candidato potencial para reemplazar el rodio en los catalizadores llamados "tres-vías" (Steel, 1991 y Muraki *et al.*, 1986). Por otro lado, las altas temperaturas que deben soportar estos sólidos inducen cambios fisicoquímicos importantes que deben ser evaluados para predecir el comportamiento de los convertidores de automóviles.

El objetivo de este artículo es, entonces, el de estudiar el efecto del envejecimiento acelerado a 1.173 K en atmósfera oxidante en presencia de vapor de agua sobre la textura, dispersión metálica y actividad catalítica de un sólido Pd/alúmina en la reducción del óxido de nitrógeno por el monóxido de carbono, en presencia de oxígeno.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación del catalizador

El catalizador Pd/alúmina se preparó mediante impregnación con bis-acetilacetato de paladio (II) de una alúmina OXYD-C Degussa de $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, utilizando un método cercano al publicado por Boitiaux *et al.* (1983). El precursor se disolvió en caliente en tolueno con agitación. El soporte se adicionó a la solución y la agitación se mantuvo durante tres horas. En seguida el solvente se evaporó en presión reducida a 323 K. El sólido se secó una noche en la estufa a 383 K y, finalmente, se calcinó a 573 K en flujo de oxígeno con una velocidad de calentamiento de 2 Kmin^{-1} . La temperatura de calcinación se mantuvo durante 10 h. El contenido en paladio de este sólido, medido por absorción atómica, fue de 2,18% en peso.

Reducción en corriente de hidrógeno

Antes de medir la actividad catalítica o de efectuar caracterizaciones fisicoquímicas, los sólidos son reducidos en flujo de hidrógeno (caudal entre 1 y $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$). La velocidad de calentamiento es de 2 Kmin^{-1} y la reducción se mantiene durante la noche. La reducción se realiza a 673 K.

Envejecimiento en atmósfera oxidante

El sólido Pd/alúmina, calcinado o reducido, se trata a alta temperatura (1.173 K) en atmósfera oxidante (1,5 % O_2 en N_2) y húmeda (10 % de H_2O en volumen). Un caudal de $6 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ es utilizado con 500 mg de sólido. La velocidad de calentamiento es de 5 Kmin^{-1} y la temperatura de 1.173 K se mantiene 10 h. El agua se introduce a partir de 723 K. El enfriamiento se efectúa en la mezcla exenta de vapor de agua cuando la temperatura logra 723 K. Los ensayos preliminares demostraron que la atmósfera y la velocidad de enfriamiento condicionan el estado del catalizador al final del envejecimiento, en particular, la fracción oxidada y la dispersión del paladio. En este artículo se denomina Pd/alúminaW900 al sólido envejecido. Después del tratamiento a 1.173 K no hay pérdida de paladio pues el porcentaje de paladio de este sólido es de 2,19 % peso.

Accesibilidad de los gases: área metálica

Las quimisorciones de hidrógeno y monóxido de carbono se utilizaron para determinar la accesibilidad de estos gases a la fase metálica. Se realizaron a la temperatura ambiente con la ayuda de un equipo volumétrico de adsorción. Antes de realizar las quimisorciones, los catalizadores se redujeron a 673 K, y se evacuaron a 623 K durante una hora.

Para la quimisorción de hidrógeno se utilizó el método de Benson *et al.* (1973), y en el caso del monóxido de carbono se empleó el método de Scholten y Van Montford (1962). Estos métodos consisten en realizar a la temperatura de 298 K, una primera quimisorción, una desorción rápida (entre 20 y 30 min) y una segunda quimisorción. A cada presión de equilibrio, el volumen de gas adsorbido irreversiblemente está dado por la diferencia de los dos volúmenes, y elimina el gas adsorbido de manera reversible durante la desorción. En el caso del hidrógeno se destruye además el hidruro de paladio.

A partir de los volúmenes de hidrógeno irreversiblemente adsorbidos (H_{ads}) se calculan las disper-

siones metálicas (D) admitiendo la estequiometría de adsorción $H_{ads}/Pd_s = 1$; Pd_s es la cantidad de paladio en superficie (Sinfelt y Yates, 1968). Los diámetros de las partículas metálicas (d) se obtienen suponiendo una equirepartición de los planos más densos del paladio, de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$d \text{ (nm)} = \frac{1,13}{D} \quad (1)$$

Actividad catalítica

La reacción se efectuó en un sistema dinámico a presión atmosférica. Se utilizó una mezcla de reacción CO-O₂-NO-N₂ de composición molar 0,75-0,35-0,1-98,8, respectivamente. 100 mg de catalizador se diluyeron con 400 mg de cuarzo para evitar problemas de transferencia de calor. Se empleó un caudal total de $20 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Los sólidos se activaron inicialmente a 773 K durante tres horas. Se estudió la conversión en función de la temperatura desde 448 K hasta 773 K. El NO se analizó en continuo con la ayuda de un analizador IR Beckman. Los demás gases se analizaron mediante un cromatógrafo ICG 120 MB con un detector de conductividad térmica de doble columna provisto de filamentos WX. Los gases eran separados por una columna doble Allteck CTR1 compuesta de un tamiz molecular (separación de CO, N₂ y O₂) y de Porapak (separación de aire, CO₂ y N₂O).

Microscopía electrónica de transmisión

Muestras de catalizadores iniciales y tratados en la reacción se observaron en un microscopio electrónico convencional de transmisión JEOL 100 CX. Se utilizó la visión directa de las muestras para su observación. Una pequeña cantidad de sólido se disolvió en etanol, se separaron los aglomerados por ultrasonidos, y se tomó una gota que se depositó sobre una rejilla de cobre recubierta de una película de carbón. Finalmente, se evaporó el etanol.

Espectroscopía infrarroja de la molécula sonda CO

La espectroscopía infrarroja de la molécula sonda CO se utilizó para determinar el estado del paladio en superficie, después de la reacción. Luego de la activación y tratamiento con la mezcla de reacción en condiciones dinámicas a 773 K en la celda infrarroja, los sólidos son purgados con nitrógeno a 773 K durante 40 min y desorbidos a la temperatura ambiente antes de introducir el CO a 298 K.

Textura de los sólidos

El área superficial específica de los sólidos se determinó mediante la adsorción física de nitrógeno. El modelo de Brunauer-Emmet-Teller se utilizó (Brunauer *et al.*, 1938). La distribución de tamaños de poro se determinó mediante la curva de desorción del nitrógeno (Lecloux, 1981). El método BJH se emplea suponiendo poros cilíndricos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los sólidos antes de la reacción

Accesibilidad del hidrógeno y del monóxido de carbono

La Tabla 1 muestra los datos de la dispersión metálica deducida de la quimisorción de hidrógeno, los tamaños de partícula calculados a partir de la quimisorción de hidrógeno y observados por microscopía electrónica y la relación CO/H obtenida a partir de las quimisorciones.

Para los dos catalizadores, Pd/alúmina y Pd/alúminaW900, existe un buen acuerdo entre el tamaño de partícula calculado por quimisorción de hidrógeno y el deducido de la microscopía electrónica. Es claro que el envejecimiento en atmósfera oxidante a alta temperatura induce sobre el sólido Pd/alúmina una disminución considerable de la dispersión metálica,

Tabla 1. Dispersión metálica, tamaños de partículas y relación CO/H

Sólido	Dispersión metálica (%)	Diámetro d_{H_2} (nm)	Diámetro d_{TEM} (nm)	Relación CO/H
Pd/alúmina	36	3,2	3,5	0,5
Pd/alúminaW900	3	38	36	0,8

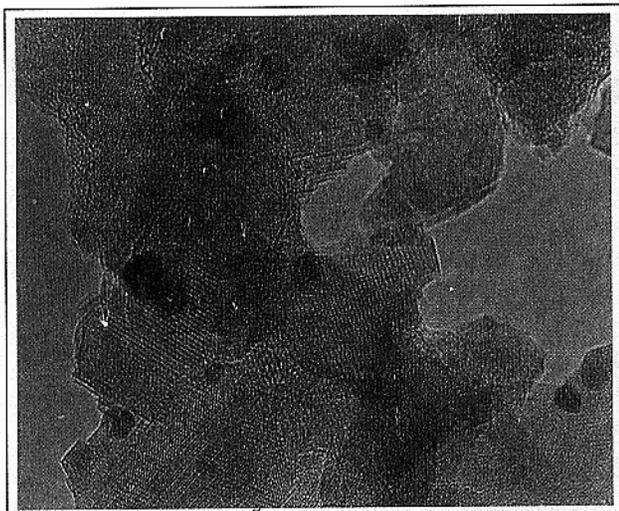
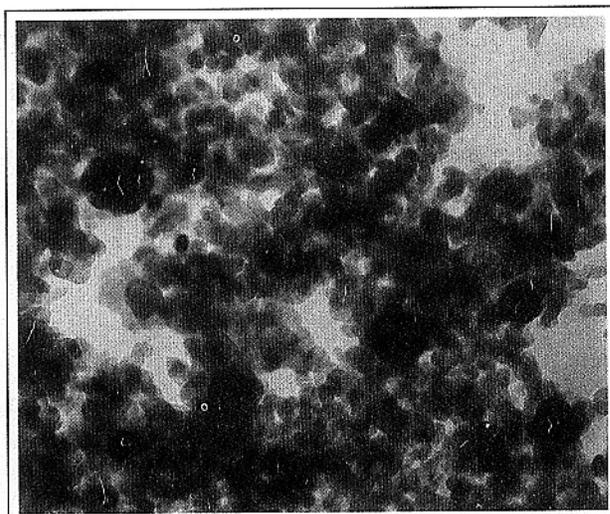
Figura 1A. Pd/alúmina, 2×10^6 X.

Figura 1B. Pd/alúminaW900, 250 X.

Figura 1. Fotografías de microscopía electrónica de los sólidos frescos reducidos a 673 K.

resultado que está de acuerdo con otros de la literatura (Ruckenstein y Chen, 1981).

La relación CO/H varía con el envejecimiento térmico a alta temperatura. Para el sólido Pd/alúmina el valor de CO/H de 0,5 indica que el CO está ligado preferencialmente de manera puente a dos átomos de paladio de superficie. El envejecimiento térmico (sólido Pd/alúminaW900) provocaría la aparición de sitios de adsorción lineales.

En la literatura la relación CO/H ha sido considerada igual a la unidad (Hicks *et al.*, 1984 y Ichikawa *et al.*, 1985). Sin embargo, medidas de quimisorción han mostrado que CO/H varía por lo general entre 0,5 y 1 cualquiera que sea el soporte: sílice; alúmina, sílice-alúmina, zeolita Y, entre otros, (Joyal y Butt, 1987; Vannice *et al.*, 1982 y Corma *et al.*, 1988). Se ha sugerido también que los diversos valores de CO/H serían debidos a la existencia de diversos planos cristalográficos (Corma *et al.*, 1988). Para un valor pequeño de CO/H (0,5), los planos (111) predominarían mientras que los planos (110) serían mayoritarios para valores cercanos de 0,8.

Microscopía electrónica de transmisión: determinación de los tamaños de partículas metálicas

La Figura 1 presenta las microfotografías de los sólidos Pd/alúmina y Pd/alúminaW900 antes de la reacción.

En la microfotografía 1A obtenida mediante observación directa de Pd/alúmina reducido a 673 K,

se observan cristalitas de alúmina sobre los cuales es posible observar los planos reticulares. En la superficie de estos cristalitas las partículas metálicas están repartidas de una manera homogénea y la distribución de tamaños de partículas es estrecha. El diámetro promedio en superficie obtenido por conteo de 150 partículas es 3,5 nm, lo que muestra un buen acuerdo con los resultados de quimisorción de hidrógeno.

En el caso de Pd/alúminaW900, los diámetros de partículas metálicas varían entre 30 y 60 nm (microfotografía 1B). La repartición de los tamaños de partículas es heterogénea. En apariencia no hay partículas pequeñas. Estos resultados confirman la sinterización puesta en evidencia por la quimisorción de hidrógeno.

Textura de los sólidos

El envejecimiento térmico no provoca un cambio significativo en el área específica. El sólido Pd/alúmina posee $102 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de área específica, mientras que el Pd/alúminaW900 posee $87 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Las isotermas de desorción de nitrógeno muestran que el tratamiento térmico produce la creación de poros alrededor de los 15 nm. El envejecimiento se efectúa entonces a volumen de poro constante (LePage, 1978).

Medidas de actividad catalítica

Los ensayos iniciales mostraron que la reducción inicial del catalizador, antes de realizar el procedimiento de activación, no tiene efecto sobre la actividad

catalítica y no importa que el catalizador sea fresco o envejecido. Las Figuras 2 y 3 dan las conversiones de CO y NO en función de la temperatura para los dos sólidos.

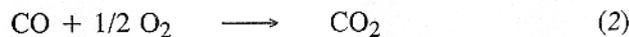
Está claro que el sólido envejecido (Pd/alúminaW900) es más activo que el sólido fresco en la conversión de CO (Figura 2), aunque la dispersión del sólido envejecido sea menor (3% contra 36% después de reducir a 673 K). Las temperaturas de semi-conversión para el CO (*light-off*) son 513 K y 539 K.

La conversión de NO es muy similar para ambos sólidos desde 440 K hasta 550 K, a pesar de la severidad de la prueba de envejecimiento acelerado. Después la conversión pasa por un máximo hacia los 560 K. La conversión máxima para el Pd/alúmina es 90%, mientras que la de Pd/alúminaW900 es de 77%. A temperaturas superiores a los 560 K, la conversión del NO disminuye ligeramente.

En este estudio, se observó la formación de hemióxido de nitrógeno (N₂O). Cerca de los 560 K, la producción de N₂O es máxima para los dos sólidos, 30% del NO se transforma en N₂O. Después, la selectividad en N₂O disminuye con la temperatura.

Durante la reducción del NO por CO en presencia de O₂, varias reacciones pueden ser consideradas (Oh

et al., 1986; Oh *et al.*, 1991 y Lorimer y Bell, 1979):



La mayor parte de los estudios sólo consideran las tres primeras reacciones, excepto Cho *et al.* (1989), quienes consideran las cuatro reacciones. El avance de la reacción (2) se puede calcular siguiendo el consumo de oxígeno. En este artículo no se separaron las reacciones (3) y (4) debido a la incertidumbre en la medida de la concentración de N₂O. La reacción (5) no se tuvo en cuenta. McCabe y Wong (1990) demostraron que la cuarta reacción es la más lenta.

La Tabla 2 muestra las energías aparentes de activación y los números de rotación (actividad catalítica por unidad de átomo metálico de superficie), para la reacción (2) y para la reducción global del monóxido de nitrógeno (reacciones (3) y (4)). Los números de rotación se calcularon a 500 K a partir de las dispersiones medidas antes de la reacción aunque la mezcla reaccional modifica el estado de los catalizadores, como se verá más adelante.

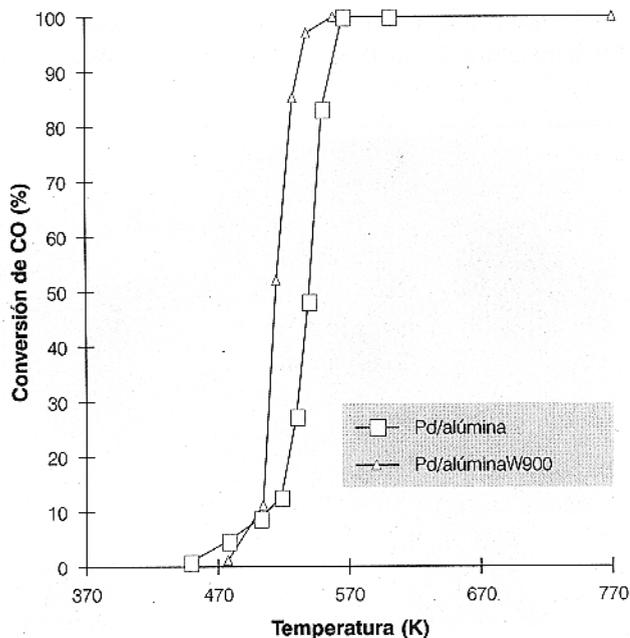


Figura 2. Conversión de CO en función de la temperatura de reacción de los sólidos Pd/alúmina y Pd/alúminaW900. Mezcla CO-NO-O₂, s=1,07.

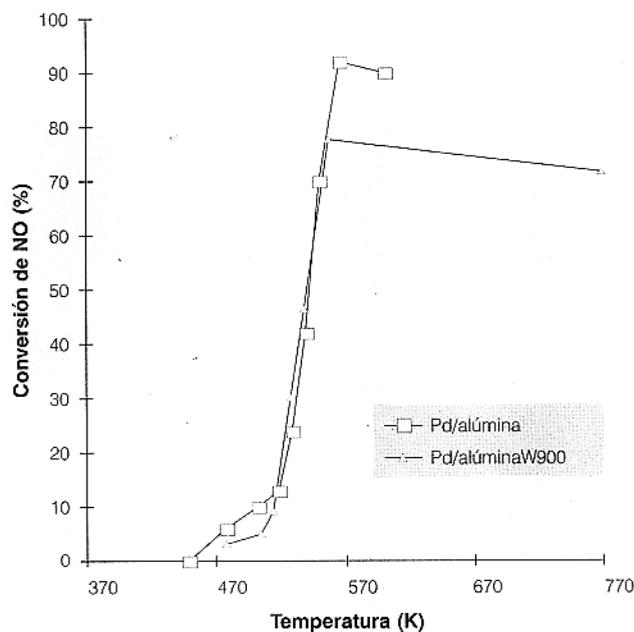


Figura 3. Conversión de NO en función de la temperatura de reacción de los sólidos Pd/alúmina y Pd/alúminaW900. Mezcla CO-NO-O₂, s=1,07.

Tabla 2. Números de rotación y energías de activación de la oxidación de CO en la reacción (2) y de la reducción global de NO

SÓLIDO	Oxidación de CO (2)		Reducción de NO	
	$N \times 10^3$ (s ⁻¹)	E (kJmol ⁻¹)	$N \times 10^3$ (s ⁻¹)	E (kJmol ⁻¹)
Pd/alúmina	3,1	130	1,5	127
Pd/alúminaW900	180	121	8,7	126

La reacción (2) es mucho más rápida que las otras y el sólido "envejecido", Pd/alúminaW900 se caracteriza por números de rotación mucho más elevados que los del sólido "fresco".

Para la oxidación de CO por el O₂, la energía de activación es próxima de aquella determinada en la literatura (Engel y Ertl, 1979 y El Hamdaoui, 1992). Para la reducción de NO en presencia de catalizadores a base de paladio, la energía de activación es intermedia entre los valores medidos en ausencia de oxígeno (104 kJmol⁻¹) y aquellas medidas en presencia de oxígeno (159 kJmol⁻¹).

Caracterización de los sólidos después de la reacción

Tamaño y naturaleza química de las partículas por microscopía electrónica y microdifracción de electrones.

En la Figura 4 se presentan las microfotografías de los sólidos Pd/alúmina y Pd/alúminaW900 después de

la reacción.

En la microfotografía 4A se observa que los diámetros de las partículas de paladio para el sólido fresco, después de la reacción, están comprendidos entre 3 nm y 17 nm sin que existan partículas pequeñas. Un conteo sobre unas cien partículas permite estimar el diámetro promedio en superficie después de la reacción en 11 nm.

La comparación con los tamaños de partícula de la Figura 1 (microfotografía 1A) muestra que la reacción provoca la sinterización de la fase metálica. Dos formas de partículas se observan: partículas esféricas no facetadas y partículas que presentan un aspecto de esponja. La microdifracción permite identificar la co-existencia de paladio metálico y de óxido de paladio. Las partículas con aspecto de esponja están constituidas de óxido de paladio. Su forma provendría del ataque de las partículas metálicas por el oxígeno.

Ruckenstein *et al.* (Sushumna y Ruckenstein, 1987; Ruckenstein y Chen, 1981; Lee y Ruckenstein, 1987; Ruckenstein y Lee, 1988) mostraron que durante la

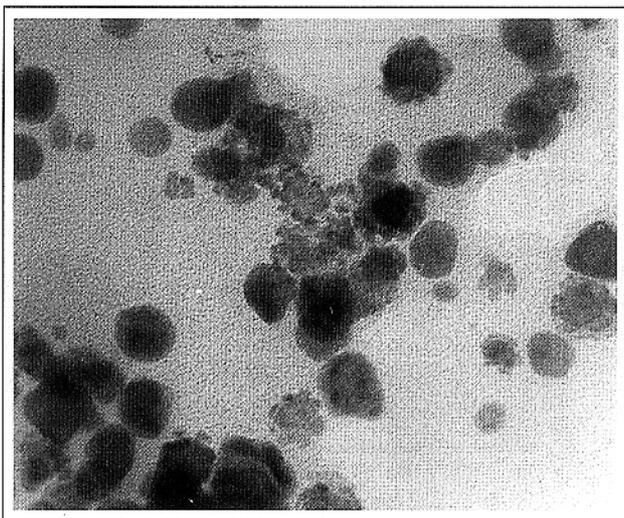
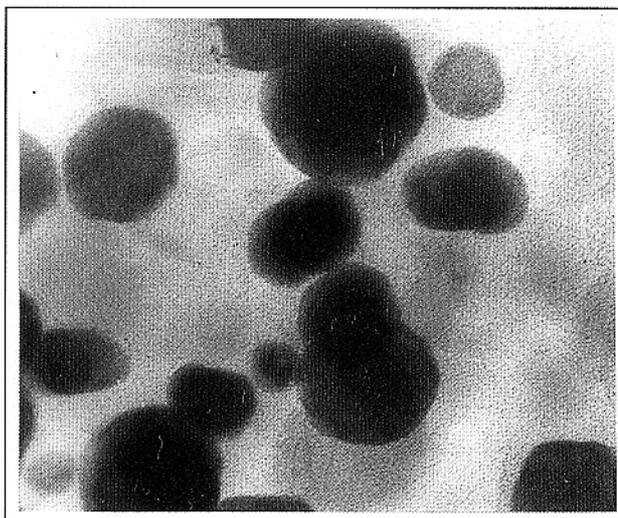
Figura 4A. Pd/alúmina, 1 x 10⁶ X.

Figura 4B. Pd/alúminaW900, 500 X.

Figura 4. Fotografías de microscopía electrónica de los sólidos después de la reacción a 773 K, mezcla CO-NO-O₂, s=1,07.

oxidación de catalizadores a base de platino, paladio, níquel y cobalto soportados sobre alúmina, se forman cavidades en las partículas metálicas. En el caso de oxidaciones realizadas hasta el corazón de las partículas, la formación de PdO hace romper las partículas metálicas. Este fenómeno conduce a la observación de cristalitos con aspecto de esponja.

La microfotografía 4B corresponde al sólido Pd/alúminaW900 después de la activación. Esta microfotografía es muy similar a la del sólido envejecido que no ha sido expuesto al medio de reacción (Figura 1B). No hay modificaciones importantes del tamaño de partícula durante la reacción. La distribución de tamaños de partículas es relativamente heterogénea y el diámetro promedio es igual a 36 nm. Las partículas con forma de esponja no se observan. Todas las partículas son esféricas sin ser facetadas. La microdifracción permite concluir que, en volumen, todo el paladio es metálico. La formación de PdO másico, aparece entonces desfavorecida por un aumento del tamaño de las partículas metálicas.

Estado superficial del paladio según la espectroscopía infrarroja de la molécula sonda CO adsorbida.

En la figura 5 se encuentran los espectros infrarrojos de la molécula CO adsorbida sobre los catalizadores que han sido expuestos a la mezcla de reacción.

Para ambos catalizadores, después de la activación, el paladio metálico y el óxido de paladio coexisten en superficie puesto que los espectros infrarrojos presentan bandas ν CO que poseen números de onda superiores e inferiores a 2.100 cm^{-1} (Figura 5).

En el caso del Pd/alúmina (espectro A), el monóxido de carbono adsorbido sobre el paladio iónico da lugar a dos bandas situadas a 2.155 cm^{-1} y 2.115 cm^{-1} que podrían ser atribuidas, respectivamente, a CO adsorbido sobre Pd^{2+} y Pd^+ (Davydov, 1984; Naccache *et al.*, 1973; Lkhov y Davydov, 1975). La relación CO adsorbido sobre Pd^{n+} /CO adsorbido sobre Pd^0 es de 0,44.

La banda del CO adsorbido linealmente sobre el paladio se sitúa a 2.085 cm^{-1} . Este número de onda más elevado que en el caso del sólido totalmente reducido (2.060 cm^{-1} - 2.070 cm^{-1}) se explica por un empobrecimiento en electrones de los átomos de paladio metálico provocado por la presencia de Pd^{n+} (efecto electrónico). La presencia de Pd^{n+} provocaría también una dilución del Pd^0 (efecto geométrico) con un aumento de la relación de las intensidades «especies lineales (2.085 cm^{-1})/especies en puente (1.980 y 1.945

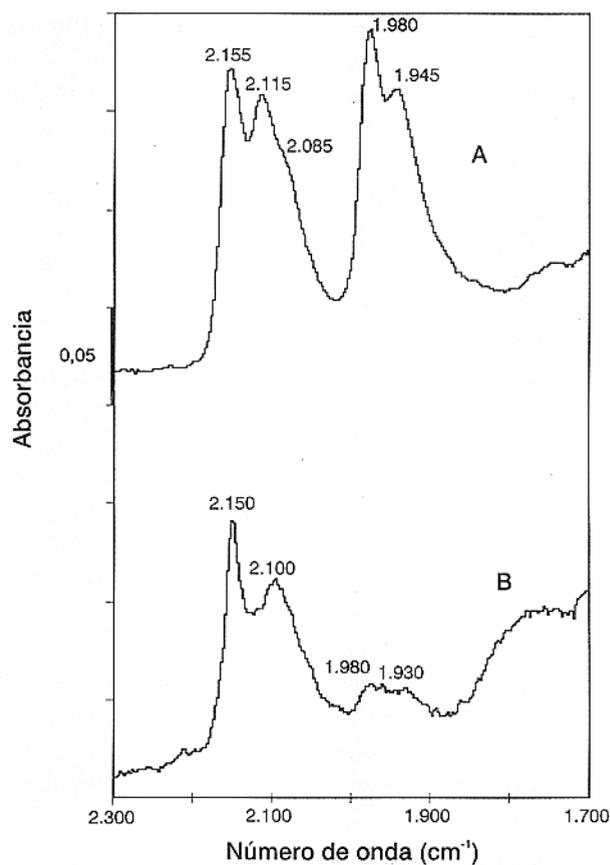


Figura 5. Espectro infrarrojo de CO irreversible a 298 K sobre los sólidos después de la reacción. Sólidos Pd/alúmina: A, Pd/alúminaW900 : B.

cm^{-1})» sobre Pd^0 . Esta relación crece desde 0,17 para el sólido fresco reducido a 673 K hasta 0,23 para el sólido que ha reaccionado.

Además de las bandas correspondientes al CO adsorbido sobre Pd^{n+} y Pd^0 , el espectro presenta las bandas características de las especies hidrogenocarbonatos ligados a la alúmina (1.230 cm^{-1} , 1.440 cm^{-1} y 1.650 cm^{-1}). Estas últimas se obtienen por adsorción de CO_2 sobre los grupos hidroxilo del soporte. El CO_2 proviene de la reducción de una fracción de las especies PdO_{ads} por la sonda CO (Primet, 1984).

El espectro de CO irreversiblemente adsorbido a 298 K del sólido envejecido y tratado a 773 K por la mezcla de reacción presenta dos bandas a 2.150 cm^{-1} y 2.100 cm^{-1} (espectro B). Otras bandas de intensidad débil se observan a 1.980 cm^{-1} y 1.930 cm^{-1} . La banda a 2.150 cm^{-1} se debe al CO adsorbido sobre los iones Pd^{2+} . La banda a 2.115 cm^{-1} no se observa. El sólido envejecido presenta, entonces, especies superficiales de óxido de paladio diferentes de aquellas del sólido

inicial salido de la reacción, y una relación CO adsorbido sobre Pdⁿ⁺/CO adsorbido sobre Pd⁰ de 0,79. Además, el sólido envejecido a alta temperatura presenta, después de la reacción, una proporción mayor de especies óxido en superficie que el catalizador fresco.

Como en el caso del Pd/alúmina, las bandas de CO adsorbido sobre el Pd⁰ están perturbadas por la presencia de Pdⁿ⁺. La relación "CO sobre especies lineales/CO adsorbido sobre especies en puente" es de 0,53 para el sólido envejecido.

Después de la activación, el estado del catalizador fresco es diferente del que presenta el sólido envejecido. El sólido fresco presenta partículas de aspecto esponjoso constituidas por óxido de paladio. El sólido envejecido presenta, por el contrario, partículas de un tamaño mayor, pero de carácter metálico. Sin embargo, en superficie, el sólido envejecido presenta una mayor cantidad de especies óxido.

Estos cambios podrían ser el origen de las diferencias observadas en actividad catalítica. Se puede suponer que el envejecimiento produce especies oxígeno superficiales más reactivas, siendo la actividad catalítica más importante a pesar de tener una menor dispersión de la fase metálica.

Resultados similares han sido hallados por Hicks *et al.* (1990a,b) para la oxidación de metano con catalizadores a base de platino y paladio, soportados sobre alúmina. Estos autores consideran que los sólidos más activos están conformados por óxido de paladio depositados sobre cristalitas de paladio metálico, mientras que el óxido de paladio disperso sobre el soporte sería inactivo.

CONCLUSIONES

- El envejecimiento acelerado del catalizador Pd/alúmina a 1.173 K en atmósfera oxidante, en presencia de agua, provoca una disminución considerable de la dispersión metálica. Este envejecimiento no produce un cambio considerable en la textura del sólido.
- La actividad catalítica es poco afectada por el envejecimiento térmico. La actividad por átomo metálico de superficie aumenta de manera importante con este tratamiento.

La reacción provoca una sinterización importante del paladio para el sólido fresco. Por el contrario, no se observa un cambio en el tamaño de partícula para el sólido envejecido.

- La existencia de óxido de paladio másico conlleva

la aparición de partículas de apariencia esponjosa. En el caso del sólido fresco se puede observar la presencia de óxido de paladio en volumen, lo que no se observa en el caso del sólido envejecido.

- La espectroscopía infrarroja muestra que, después de la reacción, coexisten el paladio metálico y el paladio iónico en superficie, que el sólido sea fresco o inicialmente envejecido a 1.173 K. El paladio metálico es perturbado por la presencia de paladio iónico y en particular la fuerza del enlace Pd⁰-CO disminuye. El sólido envejecido presenta, después de la reacción, un estado superficial diferente al del sólido fresco: la proporción de especies oxidadas en superficie es mayor para el sólido envejecido. Además, la naturaleza de las especies oxidadas es diferentes para ambos sólidos.

REFERENCIAS

- Benson, J. E.; Hwang, H. S. y Boudart, M., 1973. "Hydrogen-Oxygen titration method for the measurement of supported palladium surface areas", *J. Catal.*, 30: 146 - 153.
- Boitiaux, J. P.; Cosyns, J. y Vasudevan, S., 1983. *Preparation of Catalysts III*, Ed. Poncelet, G.; Grange, M.; Jacobs, P. A. Elsevier : 23.
- Brunauer, S.; Emmet, P. H. y Teller, E., 1938. "Adsorption of gases in multimolecular layers", *J. A. C. S.*, 60: 309.
- Corma, A.; Martín, M. A.; Pajares, J. A.; Pérez-Pariente, J.; Avalos, M. y Yacamán, M., 1988. "Determination of the specific activity for methylcyclohexane dehydrogenation of different surface orientations of palladium-supported catalysts", *J. Mol. Catal.*, 48 (2-3): 199 - 205.
- Chen, J. J.; Ruckenstein, E., 1981. *J. Phys., Chem.*, 85: 1606.
- Cho, B. K.; Shanks, B. H. y Bailey, J. E., 1989. "Kinetics of nitric oxide reduction by carbon monoxide over supported rhodium catalysts: isotropic cycling experiments", *J. Catal.*, 115 (2): 486 - 99.
- Davydov, A. A., 1984. *Infrared spectroscopy on the surface of transition metals oxides.*, Ed. J. Wileys & Sons, p 81.
- Dwyer, F. G., 1982. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 6: 281.
- El Hamdaoui, A., 1992. *Thèse No. 282-92*, Université Lyon I, Lyon.
- Engel, T. y Ertl, G., 1979. *Advances in Catalysis*, vol 28, Ed. Academic Press: 2.

- Hicks, R. F.; Yen, Q. J. y Bell, A. T., 1984. "Effects of metal support interactions on the chemisorption of H₂ and CO on Pd/SiO₂ and Pd/La₂O₃", *J. Catal.*, 89: 498 - 510.
- Hicks, R. F.; Qi, H; Young, M. L. y Lee, R. G., 1990. *J. Catal.*, 122: 280 y 295.
- Ichikawa, S.; Poppa, H. y Boudart, M., 1985. "Disproportionation of carbon monoxide on small particles of silica-supported palladium", *J. Catal.*, 91 (1): 1-10.
- Joyal, C. L. y Butt, J., 1987. "Chemisorption and disproportionation of carbon monoxide on palladium/silica catalysts of differing percentage metal exposed", *J. Chem. Soc. Farad. Trans., I*, 83 (9): 2757 - 64.
- Lecloux, A. J., 1981. *Catalysis, Science and Technology*, Vol II, Eds Anderson, J. R.; Boudart, M., Springer-Verlag, Berlín. 171.
- Lee, S. H. y Ruckenstein, E., 1987. "Simulation of the behavior of supported metal catalysts in real reaction atmospheres by means of model catalysts", *Catal.*, 107 (1): 23 - 81.
- LePage, J. F., 1978. *Catalyse de contact*. Ed. Technip, I. F. P.
- Lokhov, Y. A. y Davydov, A., 1975. *Kinet. i Katal.*, 36: 338.
- Lorimer, D. y Bell, A. T., 1979. "Reduction of NO by CO over a silica-supported platinum catalyst: infrared and kinetics studies", *J. Catal.*, 59: 223 - 238.
- McCabe, R. W. y Wong, C., 1990. "Steady-State Kinetics of the CO-N₂O Reaction over an Alumina-Supported Rhodium Catalyst", *J. Catal.*, 121 (2): 422.
- Muraki, H.; Shinjon, H. y Fujitani, Y., 1986. "Effect of lanthanum on the nitric oxide reduction over palladium catalysts", *Appl. Catal.*, 22 (2): 325 - 35.
- Naccache, C.; Primet, M. y Mathieu, M. V., 1973. *Advances in chemistry series*, No. 121, Molecular Sieves, American chemical society: 226.
- Oh, S. H.; Fisher, G. B.; Carpenter, J. E. y Goodman, W., 1986. "Comparative kinetic studies of carbon monoxide-oxygen and carbon monoxide-nitric oxide reactions over single crystal and supported rhodium catalysts", *J. Catal.*, 100 (2): 360 - 76.
- Oh, S. H. y Eickel, C. C., 1991. "Influence of metal particle size and support on the catalytic properties of supported rhodium: CO-O₂", *J. Catal.*, 128 (April): 526 - 36.
- Primet, M., 1984. "Electronic transfer and ligand effects in the infrared spectra of adsorbed carbon monoxide", *J. Catal.*, 88 (2): 273 - 82.
- Ruckenstein, E. y Chen, J. J., 1981. "Spreading and surface tension gradient driven phenomena during heating of alumina-supported palladium crystallites in oxygen", *J. Catal.*, 70: 233 - 236.
- Ruckenstein, E. y Lee, S. H., 1988. "The behavior of model silver/alumina catalysts in various chemical environments", *J. Catal.*, 109 (1): 100 - 19.
- Scholten, J. J. F. y Van Montford, A., 1962. *J. Catal.*, 1: 85.
- Sushumna, I. y Ruckenstein, E., 1987. "Redispersion of Pt/alumina via film formation", *J. Catal.*, 108: 77 - 96.
- Sinfelt, J. H. y Yates, D. J. C., 1968. *J. Catal.*, 10: 362.
- Steel, M. C. F., 1991. *Catalysis and Automotive Pollution Control II, Studies in surface science and catalysis*. Vol. 71, Ed. A. CRUCQ, Elsevier: 105.
- Vannice, M. A.; Wang, S. Y. y Moon, S. H., 1982. "The effect of SMSI (strong metal-support interaction) behavior on coadsorption and hydrogenation on Pd catalysts. II: Kinetic behavior in the methanation reaction" *J. Catal.*, 71: 152.