

# Oxidación de CH<sub>4</sub> y CO en un óxido mixto de CeTb soportado sobre SiO<sub>2</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

*Victor Ferrer\* y Dora Finol*

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

Recibido: 05-12-12 Aceptado: 07-07-13

## Resumen

Se prepararon muestras de CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.73</sub>Tb<sub>0.27</sub>O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ce<sub>0.73</sub>Tb<sub>0.27</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando la técnica de impregnación a humedad incipiente a partir de soluciones acuosas de cloruros de cerio, terbio y lantano. Las muestras fueron caracterizadas mediante las técnicas de Fluorescencia de rayos X (XRF), área superficial, Difracción de rayos X (XRD), Reducción a Temperatura Programada (TPR), Quimisorción de CO, Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) y Espectroscopia de Infrarrojo de CO adsorbido (IR-CO). El comportamiento catalítico de las muestras fue evaluado a través de la reacción de oxidación de metano y monóxido de carbono. Los resultados de TPR mostraron que la adición de Tb mejoró la reducibilidad del óxido de cerio, iniciando la reducción a más bajas temperaturas cuando se emplea la sílice como soporte. La presencia del óxido mixto de CeTb mejoró la OSC de las muestras. Los resultados de IR-CO mostraron la formación de especies carbonatos y carboxilatos en mayor intensidad en las muestras soportadas sobre La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados de actividad catalítica mostraron que la adición de Tb mejora el comportamiento catalítico de las muestras, al registrar las menores temperaturas de light off.

**Palabras clave:** catalizadores de tres vías, óxido mixto, TPR, OSC, Oxidación de CH<sub>4</sub> y CO.

## CH<sub>4</sub> and CO oxidation using a CeTb mixed oxide supported on SiO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### Abstract

CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.73</sub>Tb<sub>0.27</sub>O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ce<sub>0.73</sub>Tb<sub>0.27</sub>O<sub>x</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples were prepared by incipient wetness impregnation technique from aqueous solutions of cerium, terbium and lanthanum chlorides. Samples were characterized by X-ray fluorescence (XRF), surface area, 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 methane and carbon monoxide oxidation reaction. TPR study showed that the addition of Tb improves the reduction properties of cerium oxide, starting the reduction of cerium to lower temperatures when silica was employed as support. The presence of CeTb mixed oxide enhanced the OSC of samples. IR-CO results showed the formation of carbonates and carboxylates more clearly in samples supported on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Autor para la correspondencia: vferrer@fing.luz.edu.ve

Catalytic results showed that Tb addition favored the catalytic behavior because the lower light off temperatures registered.

**Key words:** Three way catalysts, mixed oxide, TPR, OSC,  $\text{CH}_4$  and CO oxidation.

## Introducción

En los últimos años, la contaminación atmosférica se ha incrementado vertiginosamente debido al crecimiento y modernidad de los países desarrollados. Gran parte de esta contaminación es generada por las emisiones de los motores de combustión interna de los automóviles. El vertiginoso aumento del parque automotor se transforma en una problemática ambiental, dado que en su gran mayoría emplean combustibles derivados del petróleo. Los principales gases contaminantes generados por los vehículos son los hidrocarburos no quemados (HC), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ). Para el control simultáneo de estos gases se utilizan los catalizadores de tres vías (TWC), que están conformados por un soporte de alta área superficial ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); un promotor redox ( $\text{CeO}_2$ ) y combinaciones de metales nobles (Pd, Pt, y/o Rh) (1). El dióxido de cerio tiene la capacidad de regular las oscilaciones de la atmósfera de  $\text{O}_2$  cuando se opera en condiciones ricas o pobres en combustible (2), además estabiliza la dispersión de la fase metálica y promueve la reacción de desplazamiento de gas de agua (3). No obstante, sus propiedades se ven afectadas cuando se somete a elevadas temperaturas y ambientes reductores (4). Se ha reportado que la adición de dopantes a la ceria le confiere una alta estabilidad textural (5, 6). Bernal y col. (6) reportaron que un óxido mixto basado en cerio-terbio (CeTbOx) podría ser una alternativa para los componentes del TWC clásico, registrando un aumento significativo en la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC, Oxygen Storage Capacity) comparado con la ceria pura, dado que mejora la movilidad del  $\text{O}_2$  e incrementa la estabilidad térmica del sistema en la red. Generalmente, la alúmina es el soporte principal de los TWC, sin embargo, cuando ésta es sometida a elevadas temperaturas y/o ambien-

te reductor, se puede inducir la formación de fases mixtas tipo perovskita ( $\text{CeAlO}_3$ ), que provocan la pérdida irreversible del  $\text{CeO}_2$  (7). La formación de esta fase puede evitarse tratando la alúmina con  $\text{La}_2\text{O}_3$  (8, 9), que induce la formación de una fase cristalográficamente muy parecida al  $\text{CeAlO}_3$ , actuando como barrera y limitando la estabilización de iones  $\text{Ce}^{3+}$ . Considerando que la sílice es un soporte de carácter más inerte que la alúmina (10), su uso como soporte del óxido mixto, podría evitar la pérdida de  $\text{CeO}_2$ . Dado el creciente interés mundial en el uso del gas natural como fuente de energía alternativa (11), el estudio de la combustión catalítica de metano es de particular importancia. La generación de gases tóxicos como el CO producido en los procesos industriales y por la combustión de los vehículos, hace necesaria la búsqueda de nuevas tecnologías que mitiguen o eliminen esta problemática ambiental.

En el presente trabajo se prepararon óxidos mixtos de CeTb soportados sobre sílice y una alúmina modificada con lantana, con el propósito de evaluarlos como posibles soportes de los TWC. 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  $\text{O}_2$  (OSC) y espectroscopia de infrarrojo de CO adsorbido (FTIR-CO). La actividad catalítica fue estudiada mediante las reacciones de oxidación de  $\text{CH}_4$  y CO desde temperatura ambiente hasta  $700^\circ\text{C}$ .

## Materiales y métodos

### Preparación de las muestras

Los soportes utilizados,  $\text{SiO}_2$  (Baker, 60-80 mesh) y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Condea) fueron pre-

viamente calcinados a 700°C por 5 h. En la preparación de la alúmina modificada con lantana ( $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) se utilizó una solución acuosa de  $\text{LaCl}_3$  (Aldrich), con la cual se impregnó la alúmina en cantidades adecuadas para obtener un 16,7% en peso nominal de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Para la obtención de los óxidos mixtos de  $\text{Ce}_{0,73}\text{Tb}_{0,27}\text{O}_x/\text{SiO}_2$  (CeTb/Si) y  $\text{Ce}_{0,73}\text{Tb}_{0,27}\text{O}_x/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CeTb/LaAl), tanto la sílice como la  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  se impregnaron con una mezcla de una solución acuosa de  $\text{CeCl}_3$  (Aldrich) y  $\text{TbCl}_3$  (Aldrich) en cantidades adecuadas para obtener una relación molar Ce/Tb=2,64, y una composición del óxido mixto de 16,7% en la muestra. Luego de la impregnación de la sílice y de la alúmina modificada, se procedió a calcinar a 700°C por 4 h para obtener los soportes CeTb/Si y CeTb/LaAl. También se prepararon las muestras de referencia  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  (Ce/Si) y  $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Ce/LaAl).

### 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.

### 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.

### 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  $12^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ , con un tamaño del paso de  $0,02^\circ$  y un tiempo por paso de 0,1 s, empleando una radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=0,15004 \text{ nm}$ ). Las muestras fueron corridas como polvo prensado en

un portamuestras de dispersión. Con el propósito de identificar la formación del óxido mixto de CeTb sobre los soportes de LaAl y  $\text{SiO}_2$ , se llevaron a cabo registros de XRD en condiciones específicas de  $1,8^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ ,  $0,15^\circ$  tamaño del paso y tiempo por paso de 5 s, en un rango de 2-theta entre  $27$  y  $32^\circ$ .

### TPR

Las medidas de TPR fueron realizadas en una línea de reacción de acero inoxidable acoplada a un detector de conductividad térmica (TCD). La muestra (100 mg) fue sometida inicialmente a un tratamiento de limpieza (TL) que consiste en el calentamiento en flujo de  $30 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{O}_2(5,09\%)/\text{He}$  (Gases Industriales de Venezuela) por 1 h a 550°C, luego de enfriada en el mismo flujo hasta 150°C, se conmutó a Ar (Praxair, 99,995%,  $30 \text{ mL min}^{-1}$ ) y se enfrió hasta temperatura ambiente. Seguidamente, el flujo se conmutó a  $\text{H}_2(5,225\%)/\text{Ar}$  (Praxair,  $30 \text{ mL min}^{-1}$ ), y se registró el perfil de TPR calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 950°C a  $10^\circ \text{ C min}^{-1}$ . El consumo de  $\text{H}_2$  se obtuvo calculando el área bajo la curva y calibrando el detector con CuO.

### Quimisorción de CO

La quimisorción de CO fue llevada a cabo en la misma línea empleada para las pruebas de TPR. La relación CO/Pd fue evaluada mediante el método de pulsos. 100 mg de muestra fueron secadas en un flujo de  $30 \text{ mL min}^{-1}$  de Ar a 120°C por 1 h. Seguidamente, la muestra ya enfriada, fue reducida en un flujo de  $30 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{H}_2$  (generador Packard 99,999%) hasta 500°C por 1 h. A continuación, se bajó la temperatura hasta 300°C en el mismo flujo de  $\text{H}_2$  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  $1,47 \mu\text{mol}$  de CO en Ar hasta verificar que las áreas de las inyecciones fuesen constantes.

## OSC

Para esta prueba, se utilizó la misma línea empleada en las pruebas de TPR. Inicialmente, la muestra (50 mg) fue sometida al TL antes descrito. Culminado el tratamiento de limpieza, se bajó la temperatura en el flujo de la mezcla de O<sub>2</sub>(5%)/He hasta 500°C. Alcanzada esta temperatura, el flujo se conmutó a 30 mL min<sup>-1</sup> de gas He (Praxair, 99,999%) y se mantuvo por 30 min. Finalizada la evacuación, se hizo pasar un flujo de 60 mL min<sup>-1</sup> de mezcla reductora de H<sub>2</sub>(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, se enviaron al reactor pulsos de 65,2 μL de mezcla de O<sub>2</sub>(5%)/He 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, empleando el detector de alta sensibilidad MCT enfriado con N<sub>2</sub> líquido, resolución de 2 cm<sup>-1</sup>, dentro de un rango de 2300 a 1000 cm<sup>-1</sup> y utilizando 100 barridos. La muestra en forma de pastilla (densidad de la pastilla ≈ 18 mg cm<sup>-2</sup>) se colocó en el portamuestra y fue secada en flujo de 20 mL min<sup>-1</sup> de Ar (Aga, 99,999%) a 120°C por 1 h. Seguidamente, la pastilla fue reducida en un flujo de 20 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> (Aga, 99,999%) incrementando la temperatura desde 120°C hasta 450°C a razón de 10°C min<sup>-1</sup>. La pastilla se mantuvo en flujo de H<sub>2</sub> a 450°C por 1 h. Seguidamente, se bajó la temperatura hasta 300°C y se conmutó el gas a Ar, manteniendo la evacuación por 30 min. Terminado el tratamiento, la pastilla se enfrió hasta temperatura ambiente. 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 CH<sub>4</sub> 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, las muestras fueron sometidas al TL descrito anteriormente. Para la reacción de oxidación de CH<sub>4</sub> el reactor fue alimentado con una mezcla gaseosa de 103 mL min<sup>-1</sup> (velocidad espacial=24517 h<sup>-1</sup>) constituida por CH<sub>4</sub> (Matheson 99,99%) y 5%O<sub>2</sub>/He (GIV) en proporción estequiométrica (CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=0,5). La composición de CH<sub>4</sub> 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<sup>-1</sup> (velocidad espacial=6382 h<sup>-1</sup>) constituida por CO (Praxair, 99,5%) y 5%O<sub>2</sub>/He (GIV) en proporciones estequiométricas (CO/O<sub>2</sub>=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

### Pruebas de caracterización

En la tabla 1 se reportan las muestras preparadas con los valores de área superficial y composición química (XRF) obtenidas. El área superficial de los soportes no se ve afectada en gran magnitud por la adición de CeO<sub>2</sub> o de los óxidos mixtos. Las ligeras disminuciones observadas en el área son producidas por el decrecimiento en el volumen de poros debido a la deposición de los óxidos en las cavidades de los mismos durante el proceso de impregnación y calcinación (12). Los

resultados de XRF indicaron que para el soporte LaAl se obtuvo un 12,82% de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ligeramente inferior al valor nominal de 16,7%, carga de  $\text{La}_2\text{O}_3$  necesaria para formar una monocapa sobre la superficie de la alúmina (13). La carga nominal de óxido mixto sobre los soportes fue de 20 g de óxido mixto/100 g de soporte, equivalente a 16,7% g de óxido mixto y a una monocapa de óxido mixto (14). La presencia de cloro sólo fue detectada para las muestras soportadas sobre LaAl.

En la figura 1 se reportan los diagramas de XRD registrados para las muestras de Ce

y CeTb soportadas sobre sílice (1A) y  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1B). Las señales registradas corresponden a la estructura tipo fluorita del  $\text{CeO}_2$ , las cuales aparecen bien identificadas en la muestra de referencia (figura 1-A2, 1-B3). La señal intensa a 2-Theta igual a  $28,6^\circ$  ha sido asignada al plano (1 1 1) de la estructura tipo fluorita del  $\text{CeO}_2$  (15, 16). También se observan otras señales a 2-Theta alrededor de  $47$  y  $55^\circ$ , las cuales corresponden a los planos de reflexión (2 2 0) y (2 2 2) del  $\text{CeO}_2$ , respectivamente. La amplia señal alrededor del ángulo 2-Theta igual a  $18^\circ$  (Figura

Tabla 1  
Área superficial específica, composición química (%)  
de las muestras preparadas y distancia interplanar  $d_{111}$  (Å)

Muestra	Área ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$\text{CeO}_2$	$\text{Tb}_4\text{O}_7$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	Cl	$d_{111}$ (Å)
Al	136	-	-	-	100,00	-	-	-
LaAl	98	-	-	12,82	85,87	-	1,31	-
Ce/LaAl	100	17,39	-	14,50	65,41	-	2,70	3,1175
CeTb/LaAl	80	14,91	11,19	11,43	59,57	-	2,90	3,0963
Si	247	-	-	-	-	100,00	-	-
Ce/Si	210	17,47	-	-	-	82,53	-	3,1175
CeTb/Si	224	12,36	9,95	-	-	77,69	-	3,1175

$d_{111}$ : Distancia interplanar correspondiente al plano (1 1 1) del  $\text{CeO}_2$  calculada por la Ley de Bragg.

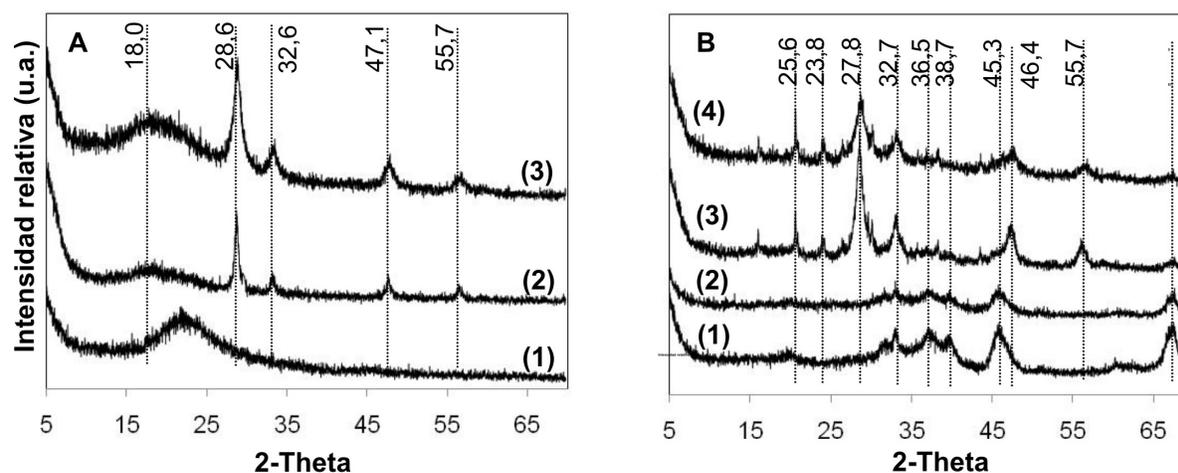


Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X obtenidos para los soportes preparados sobre sílice (A) y LaAl (B). Si (A1); Ce/Si (A2); CeTb/Si (A3);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B1); LaAl (B2); Ce/LaAl (B3), CeTb/LaAl (B4).

1A) se corresponde con el de una muestra amorfa. En la figura 1B aparecen representados los diagramas de XRD registrados para los óxidos soportados sobre LaAl, observando las señales correspondientes a los planos del  $\text{CeO}_2$  y de la  $\gamma$ -alúmina, al compararlas con las muestras de referencia  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (figura 1-B1) y Ce/LaAl (figura 1-B3).

En la figura 2 se observan los patrones de difracción de los óxidos de CeTb/LaAl y CeTb/Si, realizada en condiciones específicas para detectar la formación del óxido mixto. En la muestra de CeTb/LaAl se observa un ligero desplazamiento hacia ángulos mayores comparado con la muestra de Ce/LaAl. Este resultado junto con los valores de la distancia interplanar  $d_{111}$  calculados (tabla 1) indica la substitución de cationes de  $\text{Ce}^{4+}$  (radio iónico = 1,01 Å) por  $\text{Tb}^{4+}$  (radio iónico = 0,92 Å) dentro de la red del dióxido de cerio, promoviendo la formación del óxido mixto correspondiente (17). A pesar de no observar el desplazamiento de la señal principal en la muestra de óxido mixto de CeTb/Si, los resultados de OSC y TPD- $\text{O}_2$  de esta muestra sugieren la formación del óxido mixto.

En la figura 3 se registran los perfiles de TPR de los soportes preparados. Las muestras de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  no reportaron señales de reducción. En el perfil de reducción de la muestra Ce/Si (figura 3a) se observaron tres máximos a las temperaturas de 529, 724 y 822°C. La señal a 529°C ha sido atribuida a la reducción de los iones  $\text{Ce}^{4+}$  superficiales, mientras que las señales a más altas temperaturas corresponden a la reducción del  $\text{Ce}^{4+}$  másico (18, 19). La incorporación del ión Tb a la estructura de la ceria promueve una mejora en el comportamiento redox de las muestras, al desplazar a más bajas temperaturas el máximo correspondiente a la reducción de los iones  $\text{Ce}^{4+}$  superficiales. La muestra de CeTb/Si (figura 3b) inició su reducción alrededor de los 370°C y con un máximo a 465°C, temperatura menor a los 529°C reportados para la muestra de Ce/Si. Para la muestra de Ce/LaAl (figura 3c) se observaron dos máximos a 697 y 890°C correspondien-

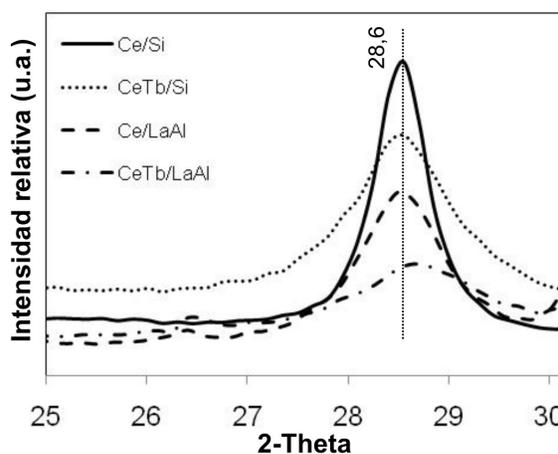


Figura 2. Patrones de difracción de las muestras soportadas sobre LaAl y  $\text{SiO}_2$  ( $1.8^\circ$   $2\theta$   $\text{min}^{-1}$ ,  $0.15^\circ$  tamaño del paso, tiempo por paso de 5 s).

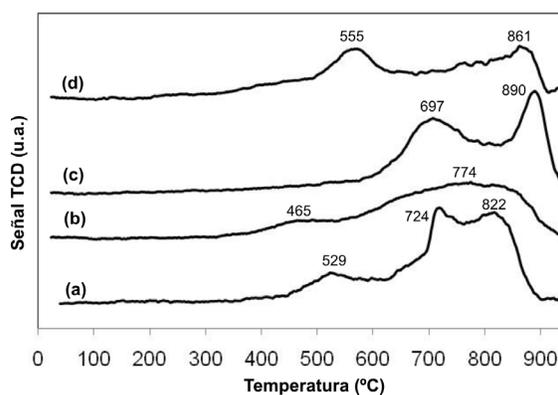


Figura 3. Consumo de  $\text{H}_2$  registrado para los soportes preparados. (a) Ce/Si, (b) CeTb/Si, (c) Ce/LaAl, (d) CeTb/LaAl.

tes a la reducción de los iones  $\text{Ce}^{4+}$  superficiales y másicos, respectivamente, máximos que disminuyeron hasta 555 y 861°C con la incorporación del Tb. Este comportamiento es considerado ventajoso debido a que disminuye la temperatura a la cual está disponible el ión  $\text{Ce}^{4+}$  para su reducción, mejorando el funcionamiento de los catalizadores TWC durante el arranque en frío del automóvil.

En la tabla 2 aparece registrado el  $\text{H}_2$  consumido por las distintas muestras estudiadas, obtenidos a partir de los perfiles de

Tabla 2  
Consumo de H<sub>2</sub> (μmolH<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>), relación CO/soporte y capacidad de almacenamiento de O<sub>2</sub> (μmol O<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>) de las muestras preparadas

Muestra	Consumo de H <sub>2</sub> , μmolH <sub>2</sub> g <sup>-1</sup>	Consumo Teórico CeO <sub>2</sub> *, μmolH <sub>2</sub> g <sup>-1</sup>	OSC, μmol O <sub>2</sub> g <sup>-1</sup>
Ce/LaAl	466,7 (92)	505,5	4,6 [26,4]
CeTb/LaAl	331,3 (77)	432,8	5,4 [36,2]
Ce/Si	472,2 (93)	508,4	2,2 [12,6]
CeTb/Si	317,1 (88)	360,2	4,2 [33,9]

Valores entre ( ) corresponden al porcentaje de reducción de CeO<sub>2</sub>. \*Consumo teórico basado en los resultados XRF. Valores entre [ ] μmol O<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> CeO<sub>2</sub>.

TPR. Para la muestra de CeTb/LaAl, el porcentaje de reducción fue de 77%, mientras que el consumo registrado para la muestra de Ce/LaAl fue de 466,7 μmolH<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>, equivalente a una reducción del 92% del CeO<sub>2</sub> presente. La disminución en el porcentaje de reducción de los óxidos mixtos sugiere que no todo el Ce<sup>3+</sup> fue oxidado completamente, o que el proceso de calcinación del óxido mixto promovió la formación de especies de Ce estabilizadas irreversiblemente en forma de Ce<sup>3+</sup>.

Los estudios de TPD-O<sub>2</sub> (figura 4) realizados sobre la muestra de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> no registraron señales de desorción, lo cual indica que las señales observadas están relacionadas con la desorción de O<sub>2</sub> por parte de la ceria. El perfil de TPD-O<sub>2</sub> de la muestra de CeTb/Si (figura 4b) indica que la desorción comienza a los 200°C y presenta un máximo a 670°C. De los perfiles de TPD-O<sub>2</sub> de las muestras de Ce/Si (figura 4a) y CeTb/Si, es evidente que la incorporación de Tb en la red de la ceria incrementa la desorción de O<sub>2</sub>, iniciando la desorción desde bajas temperaturas y sugiriendo una mejor movilidad del oxígeno en la red con la formación del óxido mixto (4, 6). Para la muestra de CeTb/LaAl (figura 4d) se observa una señal amplia de desorción de O<sub>2</sub> que se inicia a los 100°C incrementándose a 450°C y que no retornó a la línea base. El perfil de desorción de O<sub>2</sub> de la muestra de Ce/LaAl (figura 4c) estaría dando cuenta de la reducción del ión Ce<sup>4+</sup>, iniciándose con los iones superficiales y con-

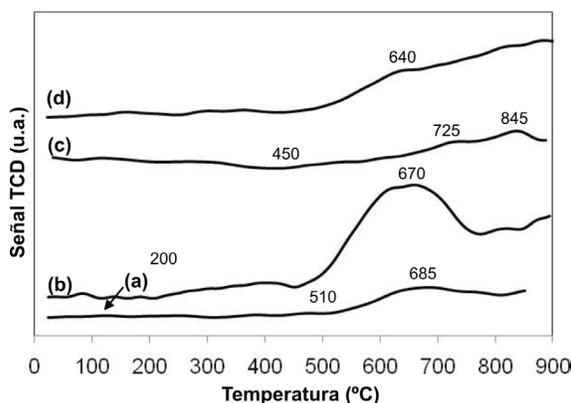


Figura 4. Perfiles de desorción a temperatura programada de O<sub>2</sub> (TPD-O<sub>2</sub>) de las muestras preparadas (a) Ce/Si, (b) CeTb/Si, CeTb/LaAl, (c) Ce/LaAl, (d) CeTb/LaAl.

tinuando con los máximos. Este resultado se podría correlacionar con en el perfil de TPR de esta muestra (figura 3c), al observar dos señales con máximos de reducción a 697 y 890°C, atribuidos con la reducción de los iones antes citados.

Las pruebas de quimisorción de CO en las muestras indicaron que este gas no fue quimisorbido por los mismos. Investigaciones realizadas por Kepinski y col. (20), 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, afectando las propiedades de quimisorción y actividad

catalítica de catalizadores de  $\text{M}(\text{Pt,Rh;Pd})/\text{CeO}_2$ .

En la tabla 2 se reportan los resultados de OSC para las muestras preparadas. No se reportó quimisorción de  $\text{O}_2$  para las muestras de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El soporte de  $\text{CeTb/LaAl}$  y la muestra de referencia  $\text{Ce/LaAl}$ , reportaron valores de OSC muy similares. Sin embargo, al expresar estos valores como  $\mu\text{mol O}_2$  por gramo de  $\text{CeO}_2$  (valores entre corchetes), se observó un incremento en la OSC. Esta OSC mejorada puede explicarse por las vacantes de  $\text{O}_2$  que se generan al sustituir los iones de la red del  $\text{CeO}_2$  por el ión  $\text{Tb}^{4+}$ , promoviendo la disminución de la energía para la reducción del  $\text{Ce}^{4+}$  y de una alta movilidad del  $\text{O}_2$  en la red (3, 21).

En la figura 5 se reportan los espectros de infrarrojo obtenidos para los óxidos soportados sobre sílice y alúmina. Para la muestra de sílice no se observaron bandas bien definidas, excepto para la muestra de  $\text{CeTb/Si}$  (figura 5c), la cual mostró una señal de absorbancia con máximo a  $1616\text{ cm}^{-1}$ , relacionada con especies de carbonatos formadas sobre la superficie de la ceria (22). Las figuras 5d-f corresponden a los espectros de infrarrojo de  $\text{CO}$  adsorbido para los óxidos soportados sobre alúmina. Las bandas de absorbancia observadas a  $1599$ ,  $1425$ ,  $1222$  y  $1051\text{ cm}^{-1}$  pueden ser asignadas a especies bicarbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) bidentadas (22-24). En las figuras 5d-e también se observaron bandas a  $1503$  y  $1347\text{ cm}^{-1}$ , siendo la primera de estas atribuida a la presencia de especies carboxilatos (25), mientras que la banda observada a  $1347\text{ cm}^{-1}$  se puede asociar al estiramiento simétrico de la especie de carbonato monodentado (26, 27).

### Actividad catalítica

En la figura 6 se registran las curvas de % Conversión de  $\text{CH}_4$  vs Temperatura en la reacción de oxidación de metano para los óxidos preparados. En la tabla 3 se registran las temperaturas para la cual se alcanza el 50% de conversión ( $T_{\text{Light off}}$ ). Pruebas realiza-

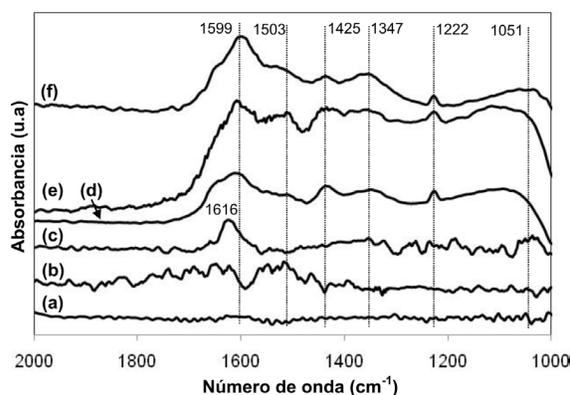


Figura 5. Espectros de IR de  $\text{CO}$  adsorbido a  $25^\circ\text{C}$  para los soportes preparados. (a)  $\text{Si}$ , (b)  $\text{Ce/Si}$ , (c)  $\text{CeTb/Si}$ , (d)  $\text{LaAl}$ , (e)  $\text{Ce/LaAl}$ , (f)  $\text{CeTb/LaAl}$ .

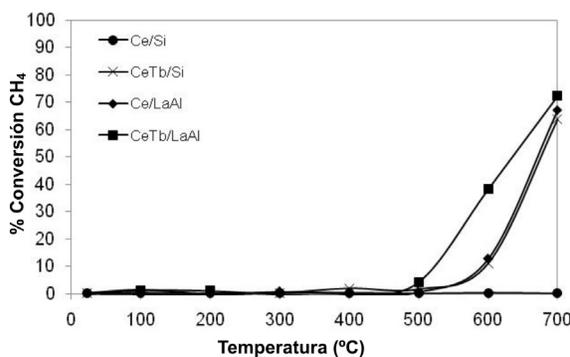


Figura 6. Curvas de % Conversión vs Temperatura correspondientes a la oxidación de metano en condiciones estequiométricas ( $\text{CH}_4/\text{O}_2=0.5$ ) luego del tratamiento de limpieza para los soportes preparados. (●)  $\text{Ce/Si}$ , (x)  $\text{CeTb/Si}$ , (◆)  $\text{Ce/LaAl}$ , (■)  $\text{CeTb/LaAl}$ .

das en un reactor sin catalizador no registraron actividad para la reacción de oxidación de  $\text{CH}_4$ . Medidas realizadas sobre sílice y alúmina modificada con lantana no reportaron actividad catalítica, indicativo de que la actividad catalítica es promovida por la presencia de óxido de cerio o del óxido mixto. Las  $T_{\text{Light off}}$  registradas para estas muestras son muy similares, siendo la muestra de  $\text{CeTb/LaAl}$  la más activa para la reacción de oxidación de  $\text{CH}_4$ , al reportar la más baja

temperatura para alcanzar el 50% de conversión (630°C). La muestra de Ce/Si resultó ser inactiva para esta reacción, de la misma forma que la OSC y la quimisorción de CO mostrada fue casi nula para este mismo óxido (tabla 2). Cabe destacar que los óxidos soportados sobre  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  mostraron ser activos, siendo mejorada la actividad por la presencia del óxido mixto de CeTb. En los resultados de la  $T_{\text{Light off}}$  para la reacción de oxidación de CO (tabla 3) se observó la mejora introducida por los óxidos mixtos en la actividad catalítica con respecto a los óxidos de cerio soportado. Pruebas realizadas en un reactor sin catalizador indicaron que la conversión obtenida para las muestras está relacionada sólo con el efecto catalítico de las mismas. La disminución en las  $T_{\text{Light off}}$  del óxido mixto de CeTb soportado es un resultado favorable, ya que indica una mejora en la actividad al compararla con los catalizadores de Ce/Si y Ce/LaAl, por lo cual resultaría importante estudiar su comportamiento catalítico con la incorporación de Pd o Pt como fase activa, y de esta forma tener un catalizador con características análogas a los TWC clásicos.

### Conclusiones

Los resultados de XRD mostraron la formación del óxido mixto de CeTb/LaAl, sin embargo, las pruebas de OSC y TPD- $\text{O}_2$  sugieren la formación del óxido mixto de CeTb/Si. Los resultados de TPR mostraron que la adición de Tb mejoró la reducibilidad del óxido de cerio, iniciando la reducción a más bajas temperaturas cuando se emplea la sílice como soporte. Los resultados de IR-CO mostraron la formación de especies carbonatos y carboxilatos en mayor intensidad en las muestras soportadas sobre  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Los resultados de actividad catalítica mostraron que la adición de Tb mejoró el comportamiento catalítico de las muestras, al registrar las menores temperaturas de light off.

Tabla 3  
Temperaturas de *light off* ( $T_{\text{Light off}}$ ) de los soportes preparados determinadas para un 50% de conversión de  $\text{CH}_4$  y CO

Muestra	$T_{\text{Light off}}$ $\text{CH}_4$ (°C)	$T_{\text{Light off}}$ CO (°C)
Ce/LaAl	670	495
CeTb/LaAl	630	475
Ce/Si	-(a)	500
CeTb/Si	678	445

(a) No alcanzó el 50% de conversión.

### Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de La Universidad del Zulia (CONDES) y al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) por el apoyo financiero prestado. Agradecemos al Instituto Zuliano de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (INZIT) por su colaboración en los pruebas de XRD.

### Referencias bibliográficas

- HECK R., FARRAUTO R. ***Appl Catal A: Gen*** 221(1-2): 443-457. 2001.
- HARRISON B., DIWELL A., HALLET C. ***Precious Metals Rev*** 32(2): 73-83. 1988.
- HE H., DAI H.X., NG L.H., WONG K.W., AU C.T. ***J Catal*** 206(1): 1-13. 2002.
- DI MONTE R., FORNASIERO P., KASPAR J., RUMORI P., GUBITOSA G., GRAZIANI M. ***Appl Catal B: Environ*** 24(3-4): 157-167. 2000.
- TROVARELLI A., DE LEITENBURG C., BOARO M., DOLCETTI G., ***Catal Today*** 50(2): 353-367. 1999.
- BERNAL S., BLANCO G., CAUQUI M., CORCHADO M., LARESE C., PINTADO J. RODRÍGUEZ-IZQUIERDO, J.M. ***Catal Today*** 53(4): 607-612. 1999.
- GRAHAM G., SCHMITZ P., USMEN R., MCCABE R. ***Catal Lett*** 17(1-2): 175-184. 1993.

8. HONG Y., CHEN F., FRIPIAT J. *Catal Lett* 17(3-4): 187-195.1993.
9. SHANNON R., PREVITT C. *Acta Crystallogr.* B25: 925-946. 1969.
10. SATTERFIELD C. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. Mc Graw Hill. New York (USA). 92-93. 1980.
11. DE GROUTE A.M., FROMENT G.F. *Appl Catal A: Gen* 138(2): 245-264.1996.
12. DAMYANOVA S., PEREZ C., SCHMAL M., BUENO J. *Appl Catal A: Gen* 234(1-2): 271-282. 2002.
13. BETTMAN M., CHASE R., OTTO K., WEBER W. *J Catal* 117(2): 447-454. 1989.
14. BERNAL S., CALVINO J., CIFREDO G., GATICA J., PÉREZ OMIL J., PINTADO J. *J Chem Soc Faraday Trans* 89(18): 3499-3505. 1993.
15. DALEY R., CHRISTOU S., EFSTATHIOU A., ANDERSON J. *Appl Catal B: Environ* 60(1-2): 117-127. 2005.
16. SASIKALA R., GUPTA N., KULSHRESHTHA S. *Catal Lett* 71(1-2): 69-73. 2001.
17. KOZLOV A., KIM D., YEZERETS A., ANDERSEN P., KUNG H., KUNG M. *J Catal* 209(2): 417-426. 2002.
18. FINOL D., MONCADA A., MÉNDEZ J., SÁNCHEZ J., VIDAL H. *Rev Téc Ing Univ Zulia* 25(3): 149-157. 2002.
19. BASTOS A., FINOL D., MÉNDEZ J., DOMÍNGUEZ F., RODRÍGUEZ D., FERRER V. *Ciencia* 21(1): 25-35. 2013.
20. KEPINSKI L., WOLCYRZ M., OKAL J. *J Chem Soc Faraday Trans* 91(3): 507-515. 1995.
21. BALDUCCI G., KASPAR J., FORNASIERO P., GRAZIANI M., SAIFUL ISLAM M., GALE J. *J Phys Chem B* 101(10): 1750-1753. 1997.
22. FEIO L., HORI C., DAMYANOVA S., NORONHA F., CASSINELLI W., MARQUES C., BUENO J. *Appl Catal A: Gen* 316(1): 107-116. 2007.
23. GALTAYRIES A., BLANCO G., CIFREDO G., FINOL D., GATICA J., PINTADO J., VIDAL H., SPORKEN R., BERNAL S. *Surf Interface Anal* 27(10): 941-949. 1999.
24. SICA A., GIGOLA C. *Appl Catal A: Gen* 239(1-2): 121-139. 2003.
25. HUNGRÍA A., CALVINO J., ANDERSON J., MARTÍNEZ-ARIAS A. *Appl Catal B: Environ* 62(3-4): 359-368. 2006.
26. VALDEN M., KEISKI R., XIANG N., PERE J., AALTONEN J., PESSA M., MAUNULA T., SAVIMÄKI A., LAHTI A., HÄRKÖNEN M. *J Catal* 161(2): 614-625. 1996.
27. DAVYDOV A. *Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides*. John Wiley & Sons. New York (USA). First Edition, p. 38,39. 1990.