



Comportamiento redox y actividad catalítica de óxidos mixtos basados en CeO_2 soportados sobre $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Victor Ferrer^{1*}, Dora Finol¹, Verónica González¹, Francisco Espina¹,
Miguel Ángel Cauqui², Francisco Dominguez¹

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

²Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica,
Universidad de Cádiz. Apartado Postal 40. 11510. Puerto Real, España

(*) yferrer@fing.luz.edu.ve

Recibido: 24/04/2015

Revisado: 21/06/2015

Aceptado: 29/06/2015

Resumen

Se prepararon óxidos mixtos de $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{O}_2$ soportados sobre $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando la técnica de impregnación a humedad incipiente, a partir de soluciones acuosas de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Los óxidos fueron caracterizados mediante las técnicas de fluorescencia de rayos X (XRF), área superficial (BET), difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR), desorción a temperatura programada de H_2 (TPD- H_2) y capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC). La actividad catalítica se estudió mediante la reacción de oxidación de CH_4 en condiciones estequiométricas ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 0,5$). Los estudios de TPR y OSC mostraron mejoras en el comportamiento redox de los óxidos mixtos. Los óxidos mixtos son activos después de tratamientos cíclicos de reducción-actividad.

Palabras claves: Óxidos mixtos CeZr y CeTb; TPR; TPD- H_2 ; Oxidación de CH_4

Abstract

Redox behavior and catalytic activity of CeO_2 -based mixed oxides supported on $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_x$ and $\text{Ce}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{O}_x$ mixed oxides supported on $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ were prepared by the incipient wetness impregnation technique from $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aqueous solutions. Mixed oxides were characterized by X-ray fluorescence (XRF), surface area measurement (BET), X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR), H_2 temperature programmed desorption (TPD- H_2) and oxygen storage capacity (OSC). The catalytic activity was studied by CH_4 oxidation reaction under stoichiometric conditions ($\text{CH}_4/\text{O}_2=0,5$). TPR and OSC results showed improvement in the redox behavior of mixed oxides. The mixed oxides were still active even after cyclic activity-reduction treatments.

Keywords: CeZr and CeTb mixed oxides; TPR; TPD- H_2 ; CH_4 oxidation

Introducción

Los gases emitidos a través del escape de los automóviles constituyen la fuente principal de contaminación atmosférica a nivel mundial^{1,2}. Estos gases están constituidos principalmente por hidrocarburos no quemados (HC), NO_x , CO, SO_x , NH_3 y material particulado (PM)³. Para controlar la contaminación generada por estos gases, se han desarrollado los llamados catalizadores de tres vías (*Three Way Catalysts*; TWC), los cuales transforman estas emisiones en sustancias menos tóxicas como el CO_2 , N_2 y H_2O ^{4,6}.

Los TWC están constituidos principalmente por un soporte de alta área superficial, como la alúmina, un promotor redox como el CeO_2 y combinaciones de metales nobles (Pt, Pd y/o Rh), como fase activa del catalizador. El promotor redox juega un papel importante en el buen desempeño de los

TWC, ya que en condiciones de operación, la composición de los gases de escape fluctúa entre condiciones oxidantes (condiciones pobres en combustibles) y reductoras (condiciones ricas en combustibles). El CeO_2 como promotor redox tiene la capacidad de almacenar O_2 en condiciones oxidantes, para luego liberarlo cuando la composición de los gases es netamente reductora, lo cual es posible a través del mecanismo redox $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$. La cantidad de oxígeno que el promotor redox puede intercambiar con la atmósfera que lo rodea puede ser evaluada mediante la capacidad de almacenamiento de oxígeno (*Oxygen Storage Capacity*; OSC)^{4,7-8}. Además, el uso del CeO_2 como promotor redox provee mejoras considerables en los TWC al promover la dispersión de los metales nobles, y las reacciones de desplazamiento del gas de agua y reformado de hidrocarburos con vapor. A pesar de todas las buenas propiedades que

presenta el CeO₂ como promotor redox, también muestra algunos efectos indeseables tales como: a) su pobre estabilidad textural frente a tratamientos térmicos en ambientes reductores⁹⁻¹¹; b) su respuesta ante las denominadas condiciones de arranque en frío del motor, en los cuales se emite un alto porcentaje de hidrocarburos a la atmósfera⁵. Todas estas desventajas mostradas por el CeO₂, hacen necesario el desarrollo de nuevos materiales que mejoren el desempeño de los catalizadores clásicos, en cuanto a una mayor estabilidad térmica, respuesta mejorada a bajas temperaturas durante el arranque en frío del motor y una mayor OSC. En diversos estudios¹²⁻¹⁴ se ha demostrado que la incorporación de iones como Tb^{4+/3+}, Y³⁺, Zr⁴⁺, Pr³⁺, La³⁺ a la red tipo fluorita del CeO₂, mejora considerablemente su comportamiento redox y OSC, lo cual ha sido atribuido a la alta movilidad del oxígeno en la red cerio¹⁵⁻¹⁷. En algunas investigaciones^{18,19} se ha mostrado que el óxido de cerio en catalizadores de CeO₂/Al₂O₃ puede interactuar con la alúmina para formar una fase tipo perovskita (CeAlO₃) cuando es tratada a elevadas temperaturas en condiciones reductoras. La formación de esta fase estabiliza al ion Ce³⁺, provocando la pérdida irreversible del CeO₂, perturbando la interconversión Ce⁴⁺ ⇌ Ce³⁺ con la consecuente pérdida de área superficial BET, OSC y actividad catalítica. En este sentido, algunas investigaciones²⁰⁻²² han reportado que modificando la Al₂O₃ con La₂O₃ se forma una fase tipo perovskita de LaAlO₃ cristalográficamente muy parecida a la fase CeAlO₃, la cual actuaría como una barrera protectora, impidiendo la estabilización del ión Ce³⁺ y, por consiguiente, se evitaría la desactivación del promotor redox.

En el presente trabajo se prepararon óxidos mixtos de Ce_{0,7}Tb_{0,3}O₂ y Ce_{0,7}Zr_{0,3}O₂, ambos soportados sobre alúmina modificada con La₂O₃, con el propósito de evaluarlos como posibles soportes para su uso como TWC. Las muestras preparadas fueron caracterizadas mediante fluorescencia de rayos X (XRF), área superficial específica (BET), difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR), desorción a temperatura programada de H₂ (TPD-H₂), capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC), así como también la actividad catalítica hacia la reacción de oxidación de CH₄. El uso de esta reacción se justifica considerando las grandes reservas de gas natural existentes en nuestro país y el creciente interés a nivel mundial en su uso como fuente de energía.

Parte experimental

Preparación de óxidos y soportes

El soporte γ-Al₂O₃ (PURALOX[®]; 140 m² g⁻¹) fue inicialmente calcinado a 700 °C durante 5 h. Para la modificación de la alúmina con lantana (La₂O₃-Al₂O₃) se utilizó una solución acuosa de La(NO₃)₃·6H₂O (Acros Organics; 99,999 %), aplicando la técnica de impregnación a humedad incipiente, mediante ciclos sucesivos de impregnación y

secado a 85 °C. La carga utilizada fue de 20 g de La₂O₃ por 100 g de Al₂O₃ (16,7 % p/p), concentración necesaria para formar una capa superficial de LaAlO₃²¹⁻²³. La muestra resultante fue calcinada posteriormente a 700 °C durante 5 h. Los óxidos mixtos soportados fueron preparados impregnando el soporte La₂O₃-Al₂O₃ (LaAl) con mezclas de soluciones acuosas de Ce(NO₃)₃·6H₂O (Acros Organics; 99,5 %), Zr(NO₃)₃·H₂O (Acros Organics; 99,5 %), y/o Tb(NO₃)₃·5H₂O (Acros Organics; 99,5 %), según sea el caso; en cantidades adecuadas para obtener una relación molar de Ce/Zr y Ce/Tb igual a 2,33, y con una composición de 16,7 % p/p de óxido mixto. Finalmente, los óxidos mixtos soportados de Ce_{0,7}Zr_{0,3}O₂/La₂O₃-Al₂O₃ (CeZr/LaAl) y Ce_{0,7}Tb_{0,3}O₂/La₂O₃-Al₂O₃ (CeTb/LaAl), y las muestras de referencias CeO₂/Al₂O₃ (Ce/Al) y CeO₂/La₂O₃-Al₂O₃ (Ce/LaAl), fueron calcinadas a 700 °C durante 4 h.

Fluorescencia de rayos X (XRF)

La composición química de las muestras preparadas fue determinada mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, utilizando un espectrómetro SHIMADZU EDX-700HS, con una fuente de rayos X de Rh operando a 50 keV, en base seca y en alto vacío.

Área superficial

Se utilizó un equipo Beckman Coulter SA-3100 para determinar el área superficial específica de las muestras preparadas, siguiendo el método BET. El volumen de poro fue determinado por el método BJH. Se usaron 200 mg de muestra previamente secada en un flujo de He (30 mL min⁻¹) a 110 °C por 1 h y luego sometida a un secado en el mismo flujo de He a 300 °C durante 1 h en alto vacío.

Difracción de rayos X (XRD)

Se empleó un difractómetro Marca Philips, Modelo PW 1820 operando con una radiación CuKα a 40 kV y 40 mA, con una velocidad de barrido de 4° 2θ min⁻¹, siendo el tamaño de paso de 0,02° y un tiempo por paso de 3 s; el barrido se realizó en un rango 2θ comprendido entre 5 y 100°. El tamaño promedio de partícula (D_{XRD}) fue determinado usando el pico de difracción del plano (111) del CeO₂ y la ecuación de Scherrer¹⁹.

Reducción a temperatura programada (TPR)

Los estudios de TPR se llevaron a cabo en una línea de acero inoxidable acoplada a un detector de conductividad térmica (TCD). 100 mg de muestra fueron sometidas a un tratamiento de limpieza, el cual consistió en el calentamiento a 10 °C min⁻¹ en flujo de O₂/He (30 mL min⁻¹) desde temperatura ambiente hasta 550 °C, manteniendo esta temperatura durante 1 h. Luego, la muestra se enfrió hasta 150 °C en el mismo flujo y se conmutó el flujo a Ar (30 mL min⁻¹), para luego enfriar hasta temperatura ambiente. Finalmente, se cambió el flujo a una mezcla de H₂ (5,22

)/Ar (30 mL min⁻¹); calentando a 10 °C min⁻¹ desde 25 hasta 850 °C, registrándose el consumo de H₂.

Desorción a temperatura programada de H₂ (TPD-H₂)

Las medidas de TPD-H₂ fueron realizadas en la misma línea utilizada para los estudios de TPR. 100 mg de muestra fueron sometidas al tratamiento de limpieza antes descrito. Seguidamente, la muestra fue calentada en flujo de H₂ (30 mL min⁻¹) desde temperatura ambiente hasta las diferentes temperaturas a estudiar (350, 500 ó 700 °C) con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y manteniendo esta temperatura por 1 h. Culminado el tratamiento de reducción, se enfrió hasta temperatura ambiente en el mismo flujo de H₂. Finalmente, se calentó en flujo de Ar (30 mL min⁻¹) desde temperatura ambiente hasta 850 °C a 10 °C min⁻¹, registrándose la desorción de H₂.

Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)

Para este estudio se utilizaron 100 mg de muestra. La muestra fue sometida a un tratamiento de secado a 120 °C en flujo de He (30 mL min⁻¹) durante 1 h. Culminado el secado, se incrementó la temperatura (10 °C min⁻¹) en el mismo flujo de He hasta la temperatura de reducción deseada (350, 500 o 700 °C). Una vez estabilizada la temperatura, se conmutó a flujo de H₂ (5,22 %)/Ar (60 mL min⁻¹) durante 2 min, posteriormente se evacuó con He (30 mL min⁻¹) durante 10 min a la misma temperatura y se dejó enfriar la muestra hasta 150 °C, temperatura seleccionada para la inyección de los pulsos. Finalmente, se enviaron pulsos de 58,6 µL de O₂ (5,5%)/He cada 30 s, hasta observar constancia en las áreas de O₂ registradas, mediante el uso de un integrador.

Actividad catalítica

La reacción de oxidación de CH₄ fue llevada a cabo desde temperatura ambiente hasta 850 °C, empleando 100 mg de muestra en un reactor de cuarzo de lecho fijo. Inicialmente, la muestra fue sometida al tratamiento de limpieza ya descrito. Seguidamente, se introdujo al reactor la mezcla de reacción compuesta por CH₄, O₂ y He como gas inerte, en una relación estequiométrica (CH₄/O₂ = 0,5). El flujo total de la corriente gaseosa que se utilizó fue de 112 mL min⁻¹, formada por 3 mL min⁻¹ de CH₄ y 109 mL min⁻¹ de O₂ (5,5 %)/He. El análisis de los gases a la salida del reactor se realizó mediante

un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500, utilizando un detector FID y una columna capilar de tamiz molecular 5A; registrando la conversión de CH₄ para cada temperatura. Adicionalmente, se realizaron pruebas de oxidación de CH₄ con un tratamiento de reducción previo a distintas temperaturas (350, 500 ó 700 °C). La muestra luego de ser sometida al tratamiento de limpieza, se redujo en flujo de 30 mL min⁻¹ de H₂ (5,22 %)/Ar a la temperatura deseada durante 1 h; seguidamente el H₂ remanente se evacuó a 500 °C en flujo de Ar durante 30 min y se enfrió en el mismo flujo de gas inerte hasta temperatura ambiente. Finalizado el tratamiento, se introdujo la mezcla gaseosa de reacción bajo las mismas condiciones mencionadas anteriormente.

Resultados y discusión

Área superficial

En la tabla 1 se presentan los resultados de composición química (% p/p), área superficial (m².g⁻¹) y volumen de poro (cm³ g⁻¹) para las muestras preparadas. Los óxidos Ce/Al y Ce/LaAl reportaron una composición de CeO₂ cercana a 16,7 % p/p, correspondiente a la carga nominal. Para los óxidos de CeTb y CeZr soportados sobre LaAl se registró una composición de óxido mixto de aproximadamente 15 %; valor bastante cercano al nominal formulado durante el método de preparación de las muestras. La composición de La₂O₃ que se obtuvo en el soporte LaAl fue de 22,56 %, valor ligeramente superior al requerido para formar una monocapa de este óxido sobre la alúmina. La impregnación de la Al₂O₃ con La₂O₃ produjo una disminución en el área superficial y volumen de poro, consecuencia de la deposición de este óxido en la cavidad de los poros y/o posible formación de LaAlO₃ después del proceso de calcinación²². La muestra Ce/Al exhibió una disminución considerable en el área superficial y volumen de poro, debido a la baja área superficial del CeO₂ el cual se depositó en los poros de la alúmina¹⁸. La impregnación del soporte La₂O₃-Al₂O₃ con las soluciones de CeTb o CeZr produjo una disminución en el área superficial y volumen de poro, atribuida a la deposición de los óxidos sobre los poros durante el proceso de preparación y calcinación²⁴⁻²⁶.

Tabla 1: Área superficial específica, volumen de poro y composición química (% p/p) de las muestras preparadas.

Muestra	Área BET (m ² g ⁻¹)	Vol. poro (cm ³ g ⁻¹)	CeO ₂	ZrO ₂	Tb ₄ O ₇	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Al	140	0,450	-	-	-	-	100
LaAl	111	0,367	-	-	-	22,56*	77,44
Ce/Al	108	0,257	16,31	-	-	-	83,69
Ce/LaAl	95	0,317	18,22	-	-	6,49	75,30
CeZr/LaAl	101	0,279	11,96	2,82	-	8,85	76,35
CeTb/LaAl	100	0,234	10,07	-	4,79	8,60	76,55

* Valores determinado mediante la técnica de ICP

Difracción de rayos X (XRD)

Los diagramas de difracción de rayos X registrados para las muestras obtenidas después de la impregnación y calcinación a 700 °C durante 4 h se muestran en la figura 1. Tal y como se muestra en los difractogramas de los óxidos preparados, solo se observan señales correspondientes al CeO₂ y Al₂O₃. Los difractogramas registrados para los óxidos CeTb/LaAl (figura 1a) y CeZr/LaAl (figura 1b) presentan una intensa señal a un ángulo 2θ de 28,6°, correspondiente al plano (111) de la estructura tipo fluorita del CeO₂²⁷; también se observan otras señales menos intensas a ángulos 2θ alrededor de 33,1°, 47,4° y 56,4° correspondientes a los planos de reflexión (200), (220) y (311) del CeO₂^{19,24,28}. La ausencia de señales correspondientes a alguna fase de los óxidos de Zr ó Tb en los difractogramas de los óxidos mixtos de CeTb/LaAl y CeZr/LaAl sugiere que no existen aglomerados de estos óxidos, los cuales se encuentran bien dispersos formando el óxido mixto correspondiente.

En la figura 2, la señal principal del óxido de cerio a 2θ igual a 28,5° correspondiente al plano (111) es desplazada a mayor ángulo 2θ (28,6°) con la incorporación de los iones Zr⁴⁺ y a menor ángulo 2θ (28,4°) con la incorporación de los iones Tb^{4+/3+}, lo cual corrobora la formación del óxido mixto. Diversos estudios han reportado que la adición de iones lantánidos con radios iónicos menores al de Ce⁴⁺ (0,97 Å) producen el desplazamiento de la señal principal del cerio a mayores ángulos, indicativo de una contracción de la red del cerio^{28,29}. En la tabla 2 se observa una disminución en la distancia interplanar y el parámetro de celda, para el óxido

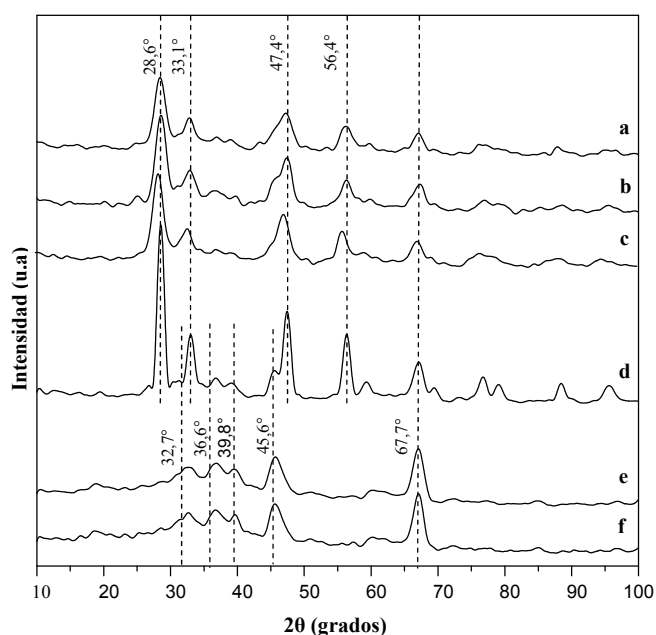


Fig. 1: Difractogramas registrados para las muestras frescas: CeTb/LaAl (a), CeZr/LaAl (b), Ce/LaAl (c), Ce/Al (d), LaAl (e), Al₂O₃ (f).

mixto CeZr/LaAl, lo cual se debe al menor radio iónico del ión Zr⁴⁺ (0,84 Å); mientras que los resultados mostrados para el óxido CeTb/LaAl indican la expansión de la red del óxido de cerio debido a la incorporación del ión Tb³⁺ en la red del cerio, el cual posee un radio iónico mayor al del Ce⁴⁺ (1,04 Å)³⁰. Todas estas observaciones, indican que los iones Zr⁴⁺ y Tb^{4+/3+} adicionados se incorporaron a la red del CeO₂, manteniendo la estructura tipo fluorita. También, puede observarse que el uso del soporte La₂O₃-Al₂O₃ produce una disminución en el diámetro de partícula promedio del óxido de cerio, al compararlo con el óxido de cerio soportado sobre Al₂O₃. En este sentido, algunos autores han reportado que existe la segregación progresiva de partículas de CeO₂, en catalizadores con contenidos de ceria ≥ 6 % soportado sobre alúmina, después de tratamientos de calcinación a 500 °C^{19,31}.

Reducción a temperatura programada (TPR)

Los perfiles de TPR de los óxidos soportados se muestran en la figura 3. En el perfil de TPR de la muestra CeTb/LaAl (figura 3a) se observa una amplia señal de consumo de H₂ que inicia a 330 °C, notándose dos señales de reducción a 574 y 838 °C. Estas señales también están presentes en el perfil de TPR de la muestra Ce/LaAl (figura 3c), pero levemente desplazadas a más altas temperaturas; iniciando la reducción alrededor de los 450 °C con máximos en las señales a 585 y 840 °C.

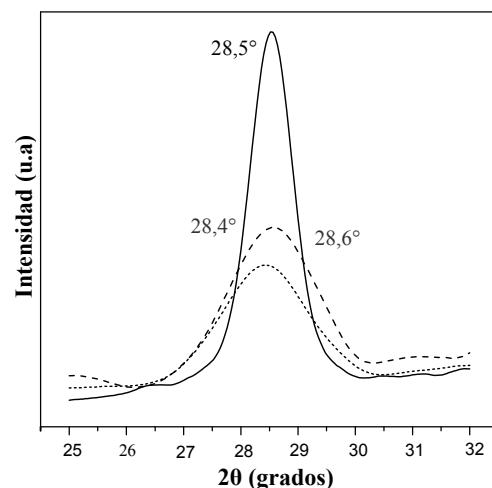


Fig. 2: Difractogramas obtenidos para los óxidos frescos: Ce/Al, CeZr/LaAl y CeTb/LaAl, en el rango 25-32° 2θ.

Tabla 2: Distancia interplanar (d_{111}), parámetro de celda y diámetro de partícula promedio (D_{XRD}) correspondiente al plano de reflexión (1 1 1) del CeO₂ para las muestras frescas.

Muestra	d_{111} (Å)	Parámetro de celda (Å)	D_{XRD} (nm)
Ce/Al	3,1270	5,42	20,22
Ce/LaAl	3,1294	5,42	10,62
CeZr/LaAl	3,1233	5,41	10,04
CeTb/LaAl	3,1356	5,43	10,30

Estas señales han sido asignadas a dos etapas de reducción del CeO_2 ; la primera señal corresponde a un proceso de reducción del CeO_2 superficial, mientras que la segunda ha sido asignada un proceso de reducción del CeO_2 másico³²⁻³⁵. El perfil de reducción de la muestra CeZr/LaAl (figura 3b) presenta una única señal de reducción con un máximo a 688°C , la cual puede ser asignada a la reducción simultánea de CeO_2 superficial y másico. Cabe destacar que la muestra de referencia Ce/Al (figura 3d) también presenta una señal de reducción con un máximo a 780°C , temperatura a la cual se reduce el óxido de cerio másico. Sin embargo, no se descarta que en esta señal exista la contribución de la reducción del óxido de cerio superficial. El soporte LaAl no reportó señales de reducción (figura 3e). Las diferencias observadas en las señales reportadas para los óxidos mixtos soportados y el óxido de cerio soportado, estarían indicando que la incorporación de $\text{Tb}^{4+/3+}$ o Zr^{4+} a la red del cerio, mejora su reducibilidad al desplazar las señales de reducción del CeO_2 a más baja temperatura^{15-17,36}. Dicha mejora es más evidente en el óxido mixto CeZr/LaAl para el cual se observa un importante desplazamiento en la temperatura de reducción del óxido de cerio másico. En otros trabajos³⁷, se ha indicado que la incorporación de Zr^{4+} a la red del cerio favorece la movilidad del oxígeno y, por lo tanto, incrementa la velocidad de difusión del mismo en la red del cerio. Las observaciones realizadas a partir del perfil de TPR de la muestra CeZr/LaAl se correlacionan con los datos mostrados más adelante en la tabla 3 para la OSC de estos óxidos; sin embargo, esta muestra no fue la más activa para la reacción de oxidación de CH_4 (tabla 4).

Desorción a temperatura programada de H_2 (TPD- H_2)

En la figura 4 se muestran los perfiles de TPD- H_2 registrados para los óxidos mixtos luego de ser sometidos al

tratamiento de limpieza y reducción a 500 y 700°C (figuras 4A y 4B). Los perfiles de TPD- H_2 registrados para los óxidos mixtos CeTb/LaAl y CeZr/LaAl (figuras 4A-a y 4A-b) reportan una señal de desorción de H_2 alrededor de los 605°C , la cual también se observa para la muestra Ce/LaAl a 589°C (figura 4A-c). Esta señal ha sido atribuida a hidrógeno que se desorbe desde el CeO_2 ^{38,39}. El óxido de Ce/Al (figura 4A-d), no reportó ninguna señal de desorción de H_2 cuando fue previamente reducida a 500°C , lo cual podría estar relacionado con el bajo grado de reducción de esta muestra a esta temperatura, comportamiento muy diferente al observado para el mismo óxido soportado sobre LaAl . Esta observación sugiere que el lantano está actuando como una barrera protectora, manteniendo al cerio disponible para la quimisorción de H_2 .

En los perfiles de TPD- H_2 registrados para los óxidos tratados en H_2 a 700°C (figura 4B), se observa que la señal anteriormente mostrada para el CeTb/LaAl , ahora se desdobra en dos señales, la primera a 625°C y la segunda a 770°C , las cuales también están presentes en el perfil registrado para el

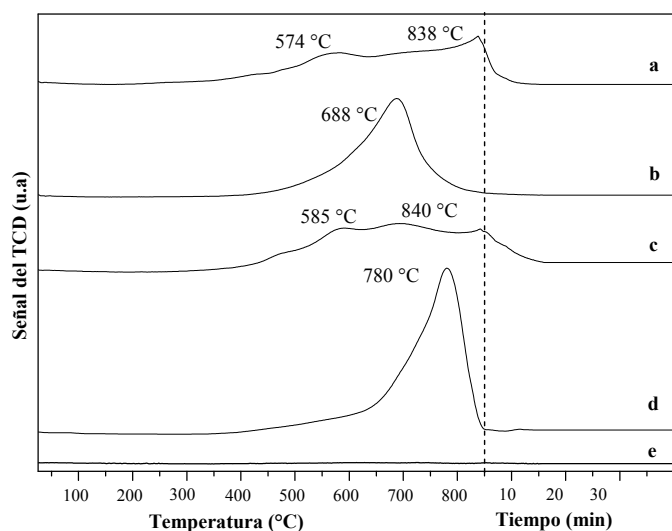


Fig. 3: Perfiles de TPR para las muestras: CeTb/LaAl (a), CeZr/LaAl (b), Ce/LaAl (c), Ce/Al (d) y LaAl (e).

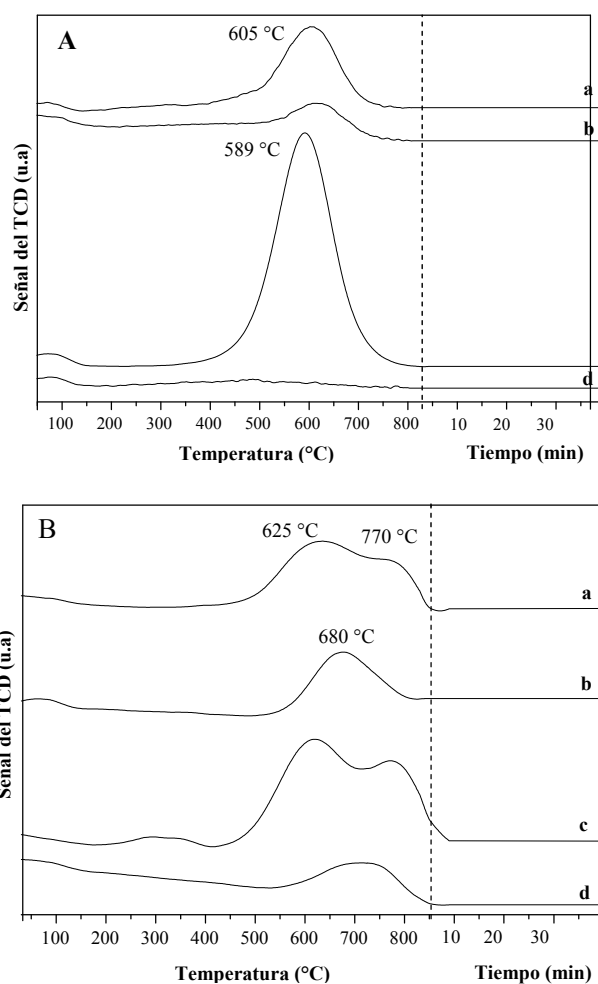


Fig. 4: Perfiles de TPD- H_2 para las muestras previamente reducidas en H_2 a 500°C (A) y 700°C (B): CeTb/LaAl (a), CeZr/LaAl (b), Ce/LaAl (c) y Ce/Al (d).

Ce/LaAl (figura 4B-c). La primera señal ha sido atribuida a H_2 que se desorbe directamente desde el óxido de cerio u óxido mixto, mientras que la segunda señal puede ser relacionada con H_2 que se desorbe desde el soporte vía *backspillover*^{21,39}; es decir, la desorción de H_2 desde el soporte LaAl a través del CeO_2 . También cabe destacar que la señal de desorción de H_2 observada para el óxido mixto de CeZr/LaAl (figura 4B-b) es similar a la registrada cuando la reducción se realizó a 500 °C, pero presenta mayor intensidad que la mostrada en la figura 4A-b. Este incremento en la señal de H_2 registrada para este óxido mixto puede estar relacionado con un mayor grado de reducción alcanzado a esta temperatura, tal y como se observa en los perfiles de TPR, teniendo en cuenta que la quimisorción de H_2 constituye un tratamiento de reducción⁴⁰.

Por otro lado también es notable la señal de desorción de H_2 , con un máximo alrededor de 700 °C mostrada por el Ce/Al, lo cual sugiere un importante grado de reducción a esta temperatura, en buen acuerdo con lo observado en el perfil de TPR (figura 3d). Cabe destacar que los óxidos tratados en flujo de H_2 a 350 °C, no mostraron señales de desorción.

Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)

En la tabla 3 se reportan los valores de OSC obtenidos para los óxidos mixtos de CeZr/LaAl y CeTb/LaAl, y de la muestra de referencia Ce/Al. Las cantidades están expresadas en mmol de O_2 por mol de óxido mixto o mol de CeO_2 , según sea el caso. En la tabla se observa que ninguno de los óxidos reducidos a 350 °C consumió oxígeno, esto debido a que a esa temperatura apenas comienza la reducción, tal como fue mostrado en los estudios de TPR.

Los tratamientos de reducción a 500 °C y 700 °C favorecen la OSC, incrementado con la temperatura de reducción. Después del tratamiento de reducción a 500 °C, los óxidos mixtos de CeTb/LaAl y CeZr/LaAl reportaron valores de OSC de 4,18 y 13,35 mmol de O_2 /mol de óxido mixto, respectivamente. El óxido mixto CeZr/LaAl presenta mayor OSC después del tratamiento de reducción a 700 °C, reportando 61,18 mmol O_2 , 15 veces mayor con respecto al tratamiento de reducción a 500 °C, mientras que el óxido mixto CeTb/LaAl consumió 25,7 mmol de O_2 , el doble de O_2 consumido luego de ser sometido al tratamiento de reducción a 500 °C. También se observa que el óxido CeTb/LaAl presenta mayor consumo de O_2 que el óxido CeZr/LaAl después del tratamiento de reducción a 500 °C, lo cual puede ser atribuido a un mayor grado de reducción alcanzado por la muestra CeTb/LaAl a 500 °C, observado en los perfiles de TPR (figura 3). Después del tratamiento de reducción a 700 °C, se observa el efecto promotor de Zr^{4+} , lo cual puede ser atribuido a un incremento en la velocidad de difusión del oxígeno en la red⁴¹. Por otro lado, también es evidente que la incorporación de Zr o Tb a la red del CeO_2 mejora considerablemente la OSC cuando se le compara con el óxido de cerio soportado^{21,32-34}.

Tabla 3: Consumo de oxígeno determinado para las muestras reducidas a diferentes temperaturas para los óxidos soportados.

Temperatura de reducción (°C)	CeZr/LaAl (mmol O_2 mol ⁻¹ CeZr)	CeTb/LaAl (mmol O_2 mol ⁻¹ CeTb)	Ce/Al (mmol O_2 mol ⁻¹ CeO ₂)
350	NC	NC	NC
500	4,18	13,35	0,09
700	61,18	25,70	0,45

NC: no consume oxígeno

Actividad catalítica

En la figura 5 se muestran las curvas de conversión de CH_4 en función de la temperatura desde 25 hasta 850 °C, para los óxidos soportados después de los distintos tratamientos térmicos. En la figura se observa que los óxidos comienzan a ser activos a partir de 450 °C, sin embargo, se requieren temperaturas superiores a los 700 °C para alcanzar el 100 % de conversión. En la tabla 4 se reportan las temperaturas para las cuales se alcanza el 50 % de conversión (T_{50}) luego de los distintos tratamientos térmicos. En la misma se observa que luego del tratamiento de limpieza, la T_{50} del óxido mixto CeTb/LaAl es de 578 °C, inferior a las indicadas para las muestras de referencias Ce/LaAl y Ce/Al, y para el óxido mixto CeZr/LaAl. Para estas mismas condiciones, el comportamiento catalítico del óxido mixto de CeZr/LaAl es poco afectado por la incorporación de Zr^{4+} a la red del cerio, dado los valores similares de T_{50} para los catalizadores Ce/LaAl (601 °C) y CeZr/LaAl (593 °C).

Para los óxidos reducidos a 350 °C, se esperaría un comportamiento catalítico similar al de las muestras oxidadas, ya que a esta temperatura aún no comienza la reducción de la muestra CeZr/LaAl y las muestras de referencia Ce/LaAl y Ce/Al. No obstante, después del tratamiento de reducción a 350 °C, las T_{50} de los óxidos incrementaron considerablemente con respecto a las temperaturas reportadas después del tratamiento de limpieza, lo cual sugiere que el tratamiento de reducción a 350 °C estaría promoviendo la desactivación del óxido mixto. Por otro lado, los óxidos entran en contacto con la mezcla de reacción CH_4/O_2 a temperatura ambiente, con lo cual podrían oxidarse nuevamente. La más alta actividad fue mostrada por el óxido mixto de CeTb/LaAl, al registrar la menor T_{50} (594 °C).

Luego de los tratamientos de reducción a 500 y 700 °C, el comportamiento catalítico del óxido mixto de CeTb/LaAl se mantiene, lo cual se evidencia en las T_{50} reportadas en la tabla 4. En algunas investigaciones^{21,39,42-43} se ha reportado desactivación de este tipo de óxido mixto, luego de un tratamiento de reducción a 700 °C. Sin embargo, los valores mostrados en la tabla 4, indican que el óxido mixto de CeTb/LaAl mantiene su actividad independientemente de la

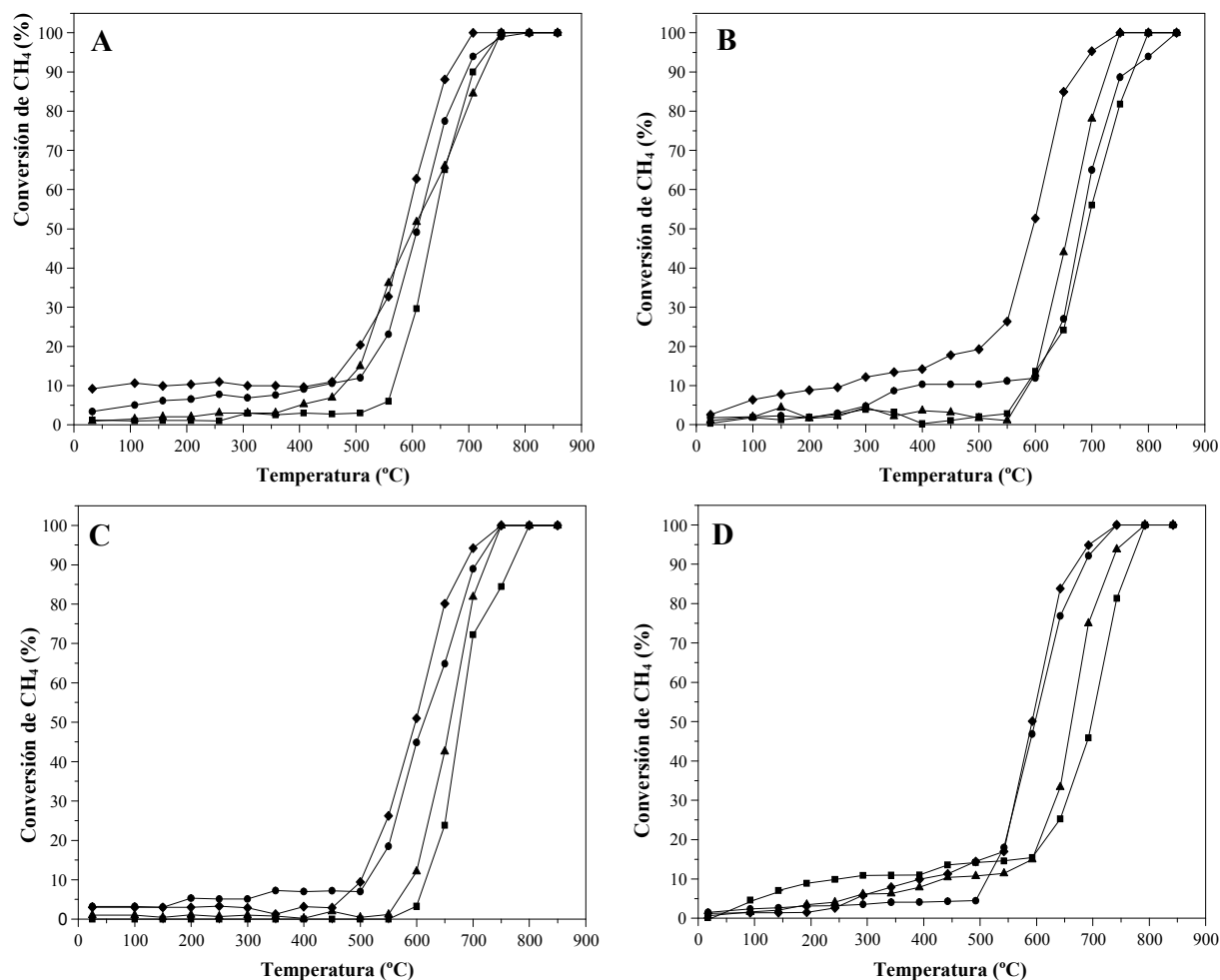


Fig. 5: Curvas de conversión de CH_4 vs temperatura para las muestras Ce/Al (■), Ce/LaAl (●), CeZr/LaAl (▲) y CeTb/LaAl (◆) sometidas al pretratamiento estándar a 550 °C (A), reducción a 350 °C (B), reducción a 500 °C (C) y reducción a 700 °C (D).

Tabla 4: Temperatura correspondiente al 50 % de conversión de CH_4 (T_{50}) para los óxidos preparados.

Muestra	Oxidación a 550 °C	Reducción a 350 °C	Reducción a 500 °C	Reducción a 700 °C	Reoxidación a 550 °C
Ce/Al	648	690	675	705	679
Ce/LaAl	601	680	612	604	625
CeZr/LaAl	593	658	660	670	580
CeTb/LaAl	578	594	596	598	594

temperatura de reducción a la que fue sometido, siendo la T_{50} siempre menor al compararlo con el resto de los catalizadores. Por lo tanto, los resultados indican que la actividad catalítica del cerio soportado se ve mejorada con la incorporación del Tb, más que con el Zr.

Con la finalidad de detectar posibles cambios irreversibles en la actividad de las muestras inducidos por el tratamiento de reducción a 700 °C y las elevadas temperaturas alcanzadas durante la reacción, se procedió a reoxidar las muestras a 550 °C y posteriormente llevar a cabo la reacción en mezcla de CH_4/O_2 (figura 6). Los valores obtenidos para las T_{50} se

incluyeron en la tabla 4. Las mismas reflejan la gran estabilidad mostrada por el óxido mixto de CeTb/LaAl luego de los diferentes tratamientos; lo cual es deseable en un catalizador de tres vías. Llama la atención que, aunque el óxido mixto CeZr/LaAl no reportó el mejor comportamiento catalítico bajo las distintas temperaturas de reducción, cuando se realizó el tratamiento de reoxidación fue el catalizador más activo ($T_{50} = 580$ °C). Este comportamiento podría explicarse por un posible incremento en la movilidad de O_2 después del tratamiento de reoxidación, mejorando el comportamiento redox y la actividad catalítica²⁴.

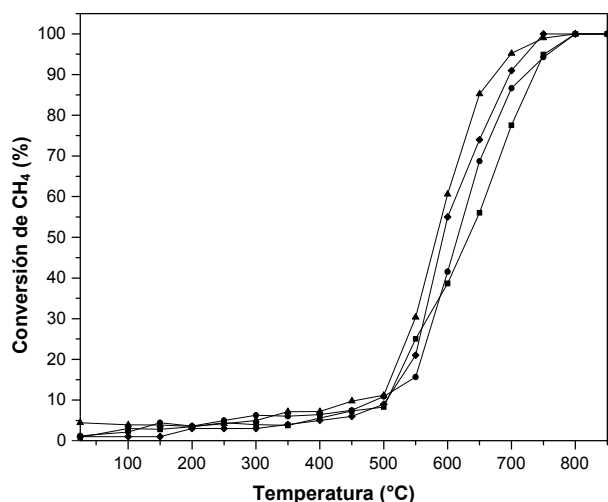


Fig. 6: Curvas de conversión de CH₄ vs temperatura para las muestras sometidas al tratamiento de reoxidación a 550 °C: Ce/Al (■), Ce/LaAl (●), CeZr/LaAl (▲) y CeTb/LaAl (◆)

En las figuras 7 y 8 se reportan los perfiles de XRD registrados para los óxidos preparados y reducidos a 500 y 700 °C, respectivamente. Tal y como se indicó para las muestras frescas (figura 2), solo se observan las señales correspondientes a la estructura tipo fluorita del CeO₂²⁷ y a la alúmina²¹⁻²². En la tabla 5 se presentan los valores de distancia interplanar, parámetro de red y diámetro de partícula promedio determinados para los óxidos mixtos sometidos previamente a los tratamientos de reducción anteriormente descritos. Los tratamientos de reducción y posterior oxidación de CH₄ producen un aumento en la distancia interplanar y parámetro de celda con respecto a las muestras frescas (tabla 2), lo cual ha sido explicado por la creación de vacantes aniónicas en la

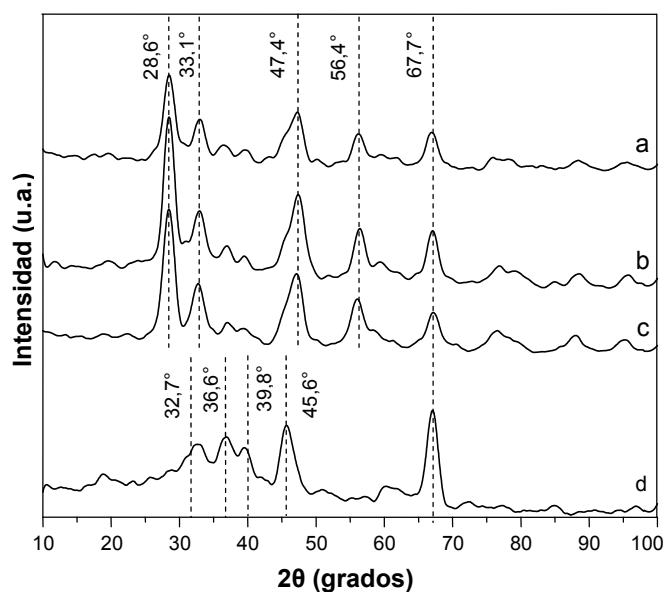


Fig. 7: Difractogramas registrados para los óxidos reducidos a 500 °C CeTb/LaAl (a), CeZr/LaAl (b), Ce/LaAl (c) y LaAl (d).

estructura de los óxidos y formación de los iones Ce³⁺, luego del tratamiento de reducción^{10,44-45}. Con respecto al tamaño de partícula promedio del óxido de cerio para los óxidos reportado en la tabla 5, se observa que éste no varía aun después del tratamiento de reducción hasta 700 °C y las altas temperaturas alcanzadas durante la oxidación de CH₄, indicando una buena estabilidad térmica de las muestras. Cabe destacar que el desempeño catalítico de los óxidos estudiados no guarda ninguna relación con la presencia de otra fase distinta a la tipo fluorita del CeO₂ tal y como se observa en los difractogramas registrados para estos óxidos y los parámetros determinados a partir de los mismos, mostrados en la tabla 5.

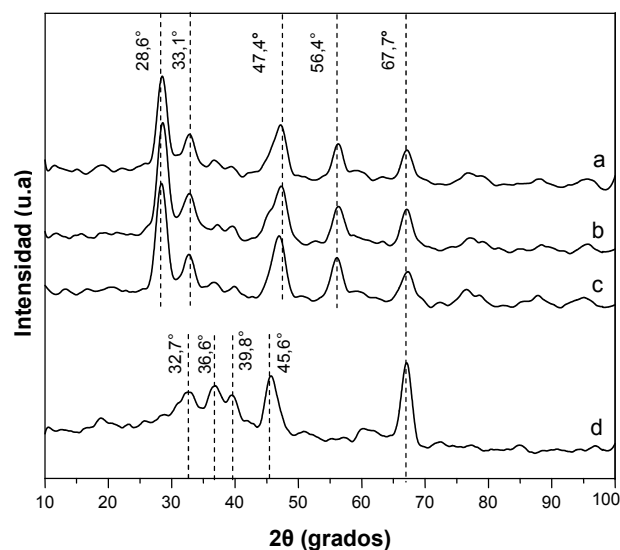


Fig. 8: Difractogramas registrados para los óxidos reducidos a 700 °C: CeTb/LaAl (a), CeZr/LaAl (b), Ce/LaAl (c) y LaAl (d).

Tabla 5: Distancia interplanar (d_{111}), parámetro de celda y diámetro de partícula promedio (D_{XRD}) correspondiente al plano de reflexión (111) del CeO₂ para los óxidos reducidos a 500 y 700 °C.

Muestra	d_{111} (Å)	Parámetro de celda (Å)	D_{XRD} (nm)
Ce/LaAl	3,2111 (3,2089)	5,56 (5,56)	10,37 (9,71)
CeTb/LaAl	3,2222 (3,2089)	5,58 (5,56)	12,76 (11,32)
CeZr/LaAl	3,2111 (3,2001)	5,56 (5,54)	11,88 (10,97)

Valores entre () corresponden a los parámetros de las muestras reducidas a 700 °C.

Conclusiones

Se logró preparar, caracterizar y evaluar la actividad de los óxidos mixtos CeTb/LaAl y CeZr/LaAl. Los resultados de XRD mostraron que los tratamientos previos de reducción no modificaron significativamente la cristalinidad de las muestras. Los perfiles de TPR indicaron que la incorporación del ión Tb o Zr a la red del cerio, mejoró su reducibilidad al desplazar su señal de reducción a más baja temperatura. Las muestras reportaron desorción de H₂ aún

después de haber sido sometidas a una reducción a 700 °C, lo que sugiere una buena estabilidad térmica. A pesar de que la incorporación del Tb o Zr generó un aumento de la OSC de las muestras, esta mejora no se correlacionó con la actividad catalítica de los óxidos mixtos, ya que el CeTb/LaAl con menor valor de OSC (25,70 mmol O₂ mol⁻¹ CeTb) fue el que reportó una mejor actividad y estabilidad luego de los distintos tratamientos (T₅₀ ≈ 595 °C). Los resultados de actividad y las pruebas de TPR indicaron que los óxidos mixtos resultaron catalíticamente más activos que el soporte CeO₂/LaAl, por lo que se justifica seguir estudiándolos como posibles soportes de un metal noble (Pt, Pd ó Rh) para su uso como TWC.

Agradecimientos

Al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) por el apoyo financiero prestado, a través del proyecto N° 2011001287. Agradecemos al Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz por su colaboración en los resultados de XRD.

Referencias

- H Mayer. Air pollution in cities. **Atmos. Environ.**, **33(24-25)**, 4029-4037 (1999).
- D Mage, G Ozolins, P Peterson, A Webster, R Orthofer, V Vanderveerd, M Gwynne. Urban air pollution in megacities of the world. **Atmos. Environ.**, **30(5)**, 681-686 (1996).
- T Miki, T Ogawa, M Haneda, N Kakuta, A Ueno, S Tateishi, S Matsuura, M Sato. Enhanced oxygen storage capacity of cerium oxides in CeO₂/La₂O₃/Al₂O₃ containing precious metals. **J. Phys. Chem.**, **94(16)**, 6464-6467 (1990).
- P Bera, S Hegde M. Recent advances in auto exhaust. **J. Indian Inst. Sci.**, **90(2)**, 299-325 (2010).
- A Faiz, C Weaver, M Walsh. Air pollution from motor vehicles: Standards and technologies for controlling emissions (p. 63-80). The World Bank, Washington D.C. (1996).
- R Heck, R Farrauto. Automobile exhaust catalysts. **Appl. Catal. A: General**, **221(1-2)**, 443-457 (2001).
- R Farrauto, R Heck. Catalytic converters: State of the art and perspectives. **Catal. Today**, **51(3-4)**, 351-360 (1999).
- A Trovarelli, C Leitenburg, M Boaro, G Dolcetti. The utilization of ceria in industrial catalysis. **Catal. Today**, **50(2)**, 353-367 (1999).
- V Perrichon, A Laachir, S Abouarnadasse, O Touret, G Blanchard. Thermal stability of a high surface area ceria under reducing atmosphere. **Appl. Catal. A: General**, **129(1)**, 69-82 (1995).
- V Perrichon, A Laachir, G Bergeret, R Fréty, L Tournayan, O Touret. Reduction of ceria with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, **90(5)**, 773-781 (1994).
- M Pijolat, M Prin, M Soustelle, O Touret, P Nortier. Thermal stability of doped ceria: Experiment and modelling. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, **91(21)**, 3941-3948 (1995).
- C Hori, H Permana, K Ng, A Brennerb, K More, K Rahmoeller, D Belton. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system. **Appl. Catal. B: Environmental**, **16(2)**, 105-117 (1998).
- S Bernal, G Blanco, G Cifredo, J Pérez, J Pintado, J Izquierdo. Reducibility of ceria-lanthana mixed oxides under temperature programmed hydrogen and inert gas flow conditions. **J. Alloy Comp.**, **250(1-2)**, 449-454 (1997).
- S Colussi, A Trovarelli, C Cristiani, L Lietti, G Groppi. The influence of ceria and other rare earth promoters on palladium-based methane combustion catalysts. **Catal. Today**, **180(1)**, 124-130 (2012).
- A Trovarelli, F Zamar, J Llorca, C Leitenburg, G Dolcetti, J Kiss. Nanophase fluorite-structured CeO₂-ZrO₂ catalysts prepared by high-energy mechanical milling. **J. Catal.**, **169(2)**, 490-502 (1997).
- J Kaspar, P Fornasiero, M Graziani. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysts. **Catal. Today**, **50(2)**, 285-298 (1999).
- P Fornasiero, R Di Monte, G Ranga Rao, J Kaspar, S Meriani, A Trovarelli, M Graziani. Rh-loaded CeO₂-ZrO₂ solid solutions as highly efficient oxygen exchangers: Dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural properties. **J. Catal.**, **151(1)**, 168-177 (1995).
- A Piras, A Trovarelli, G Dolcetti. Remarkable stabilization of transition alumina operated by ceria under reducing and redox conditions. **Appl. Catal. B: Environmental**, **28**, L77-L81 (2000).
- S Damyanova, C Perez, M Schmal, J Bueno. Characterization of ceria-coated alumina carrier. **Appl. Catal. A: General**, **234(1-2)**, 271-282 (2002).
- Z Boukha, L Fitian, M López, M Mora, J Ruiz, C Jiménez, G Blanco, J Calvino, G Cifredo, S Trasobares, S Bernal. Influence of the calcination temperature on the nano-structural properties, surface basicity and catalytic behavior of alumina-supported lanthana samples. **J. Catal.**, **272(1)**, 121-130 (2010).
- S Bernal, G Blanco, G Cifredo, J Delgado, D Finol, M Gatica, J Rodríguez-Izquierdo, H Vidal. Investigation by means of H₂ adsorption, diffraction and electron microscopy techniques of a cerium/terbium mixed oxide supported on a lanthana-modified alumina. **Chem. Mater.**, **14(2)**, 844-850 (2002).
- A Galtayries, G Blanco, A Cifredo, D Finol, J Gatica, J Pintado, H Vidal, R Sporken, S Bernal. XPS Analysis and micro-structural characterization of a Ce/Tb mixed oxide supported on a lanthana-modified transition alumina. **Surf. Interface Anal.**, **27(10)**, 941-949 (1999).
- M Bettman, R Chase, K Otto, W Weber. Dispersion studies on the system La₂O₃/γ-Al₂O₃. **J. Catal.**, **117(2)**, 447-454 (1989).
- S Damyanova, B Pawelec, K Arishtirova, M Huerta, J Fierro. Study of the surface and redox properties of ceria-zirconia oxides. **Appl. Catal. A: General**, **337(1)**, 86-96 (2008).

25. G Leofanti, M Padovan, G Tozzola, B Venturelli. Surface area and pore texture of catalysts. **Catal. Today**, **41(1-3)**, 207-219 (1998).
26. H Schaper, E Doesburg, L Reijen. The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of gamma alumina catalysts. **Appl. Catal.**, **7(2)**, 211-220 (1983).
27. J Gutiérrez, B Rivas, R López, J González. Characterization of the catalytic properties of ceria-zirconia mixed oxides by temperature programmed techniques. **J. Therm. Anal. Calorim.**, **80(1)**, 225-228 (2005).
28. M Benjaram, T Gode, T Katta. Nanosized unsupported and alumina-supported ceria-zirconia and ceria-terbia solid solutions for CO oxidation. **Chin. J. Catal.**, **32(5)**, 800-806 (2011).
29. G Postole, B Chowdhury, B Karmakar, K Pinki, J Banerji, A Auroux. Knoevenagel condensation reaction over acid-base bifunctional nanocrystalline $Ce_xZr_{1-x}O_2$ solid solutions. **J. Catal.**, **269(1)**, 110-121 (2010).
30. Z Song, W Liu, H Nishiguchi, A Takami, K Nagaoka, Y Takita. The Pr promotion effect on oxygen storage capacity of Ce-Pr oxides studied using a TAP reactor. **Appl. Catal. A: General**, **329**, 86-97 (2007).
31. X Zhang, E Long, Y Li, J Guo, L Zhang, M Gong, M Wang, Y Chen. $CeO_2-ZrO_2-La_2O_3-Al_2O_3$ composite oxide and its supported palladium catalyst for the treatment of exhaust of natural gas engine vehicles. **J. Nat. Gas Chem.**, **18(2)**, 139-144 (2009).
32. V Ferrer, D Finol. Oxidación de CH_4 y CO en un óxido mixto de CeTb soportado sobre SiO_2 y $La_2O_3-Al_2O_3$. **Ciencia**, **21(3)**, 165-174 (2013).
33. M Da Costa, V Ferrer, J Sánchez, J Zárraga, D Finol. Preparación y caracterización de un óxido mixto de Ce/Tb soportado para su uso en catalizadores TWC. **Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia**, **32(3)**, 256-265 (2009).
34. V Ferrer, D Finol, M Ramos, E Plaza. Caracterización química y actividad catalítica de óxidos mixtos soportados basados en cerio. **Ciencia**, **18(3)**, 209-219 (2010).
35. Z Kang, L Eyring. Lattice oxygen transfer in fluorite-type oxides containing Ce, Pr, and/or Tb. **J. Solid State Chem.**, **155(1)**, 129-137 (2000).
36. S Bernal, G Blanco, M Cauqui, P Corchado, C Larese, J Pintado, J Izquierdo. Cerium-terbium mixed oxides as alternative components for three-way catalysts: A comparative study of $Pt/CeTbO_x$ and Pt/CeO_2 model systems. **Catal. Today**, **53(4)**, 607-612 (1999).
37. P Vidmar, P Fornasiero, J Kaspar, G Gubitosa, M Graziani. Effects of trivalent dopants on the redox properties of $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ mixed oxide. **J. Catal.**, **171(1)**, 160-168 (1997).
38. S Bernal, J Calvino, G Cifredo, J Gatica, J Perez, J Pintado. Hydrogen chemisorption on ceria: Influence of the oxide surface area and degree of reduction. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, **89(18)**, 3499-3505 (1993).
39. D Finol. Investigación de un óxido mixto de Ce/Tb como promotor alternativo al dióxido de cerio en los catalizadores TWC. Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz, España (1999).
40. J Fierro, J Soria, J Sanz, J Rojo. Induced changes in ceria by thermal treatments under vacuum or hydrogen. **J. Solid State Chem.**, **66(1)**, 154-162 (1987).
41. T Murota, T Hasegawa, S Aozasa, H Matsui, M Motoyama. Production method of cerium oxide with storage capacity of oxygen and its mechanism. **J. Alloy Comp.**, **193(1-2)**, 298-299 (1993).
42. B Ginesa. Alternativa al CeO_2 como componente de catalizadores de tres vías: Óxidos mixtos de La/Ce, Y/Ce y Tb/Ce. Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz, España (1997).
43. S Bernal, J Calvino, G Cifredo, D Finol, J Gatica, C Kiely, C López-Cartes, J Zheng, H Vidal. Study of the structural modifications induced by reducing treatments on a $Pd/Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-x}/La_2O_3-Al_2O_3$ catalyst by means of x-ray diffraction and electron microscopy techniques. **Chem. Mater.**, **14(3)**, 1405-1410 (2002).
44. D Trujillo, F Ramirez, V Ferrer, D Finol, F Domínguez, M Ramos. Caracterización química y actividad catalítica para la oxidación de metano de catalizadores de Pd soportados sobre $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/SiO_2$. **Avances en Química**, **8(3)**, 157-165 (2013).
45. L Liotta, A Macaluso, A Longo, G Pantaleo, A Martorana, G Deganello. Effects of redox treatments on the structural composition of a ceria-zirconia oxide for application in the three-way catalysis. **Appl. Catal. A: General**, **240(1-2)**, 295-307 (2003).
46. M Haneda, T Mizushima, N Kakuta. Behaviour of oxygen species adsorbed on Al_2O_3 -supported cerium oxide catalysts for methane oxidation. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, **91(24)**, 4459-4465 (1995).