

CIENCIA 22 (Número Especial), 11 - 20, 2014
Maracaibo, Venezuela

Efecto de los tratamientos térmicos sobre la reducibilidad y actividad de catalizadores de Pd soportado en un óxido mixto

Angeli Barroso¹, Jean Bracho¹, Víctor Ferrer^{1*}, Dora Finol¹, Roger Solano¹,
Francisco Domínguez¹ y Miguel Ramos²

¹Instituto de Superficies y Catálisis (INSUC), Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería,
Av. 15 con calle 67, Código Postal 4003A, Maracaibo, Venezuela. ²Instituto Zuliano
de Investigaciones Tecnológicas, Km. 15 carretera Vía a la Cañada, Apartado 331,
Edo. Zulia-Venezuela.

Recibido: 22-01-14 Aceptado: 13-05-14

Resumen

Se prepararon catalizadores de Pd soportados sobre SiO_2 , $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ y $\text{Ce}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{O}_x/\text{SiO}_2$, utilizando la técnica de impregnación a humedad incipiente, con carga de Pd de 0,5% p/p. Los catalizadores fueron caracterizados mediante las técnicas de Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX), Reducción a Temperatura Programada (RTP) y Quimisorción de CO. La actividad catalítica se estudió mediante la reacción de oxidación de CH_4 en condiciones de alimentación estequiométricas. Los patrones de DRX indicaron que la cristalinidad de las muestras no se ve afectada después de someter a las muestras a dos ciclos de reacción. Los resultados de RTP mostraron que la adición de Tb o Zr promueve la reducibilidad del CeO_2 a más baja temperatura y la formación de la fase $\beta\text{-PdH}_x$ después de dos ciclos de reacción. La relación CO/Pd disminuyó al aumentar la temperatura de reducción, sugiriendo un posible efecto de encapsulamiento del Pd por la ceria. La actividad catalítica mejoró luego de dos ciclos de reacción debido a la presencia de partículas grandes de PdO.

Palabras claves: Catalizador de tres vías, óxido mixto de Ce-Zr, RTP, oxidación de CH_4 .

Effect of thermal treatments on the reducibility and activity of Pd catalysts supported on mixed oxides based on cerium

Abstract

Catalysts supported on SiO_2 , $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ and $\text{Ce}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ were prepared by incipient wetness impregnation, using a Pd content of 0,5% w/w. The catalysts were characterized by X-ray Fluorescence (XRF), X-ray Diffraction (XRD), Temperature-programmed Reduction (TPR) and CO Chemisorption. The catalytic behavior was studied using CH_4 oxidation reaction in stoichiometric conditions. XRD patterns indicated that the crystallinity of the samples was not affected after two catalytic reaction cycles. The TPR results showed

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

that the addition of Tb or Zr promoted the reducibility of cerium oxide at lower temperatures and the formation of β -PdH_x phase after two reaction cycles. The CO/Pd ratio decreases with increasing reduction temperature of samples which could possibly suggest the Pd decoration by ceria. The catalytic activity increased after two reaction cycles due to the presence of large PdO particles.

Key words: Three way catalysts, Ce-Zr mixed oxide, TPR, CH₄ oxidation.

Introducción

Los gases de escape de motores de combustión interna son los principales generadores de la contaminación atmosférica (1). Por lo general, en una combustión completa los hidrocarburos son transformados en dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O), sin embargo, la oxidación de hidrocarburos como la gasolina y gasoil ocurre de manera incompleta generando monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x) e hidrocarburos no quemados (HC) (2). La tecnología más eficiente empleada para el control de emisiones en fuentes móviles se denomina TWC (Three-way catalyst) por su siglas en inglés, y se caracterizan por su capacidad de reducir u oxidar especies en su superficie, como CO, NO_x e HC transformándolas a CO₂, H₂O y nitrógeno molecular (3). Por esta razón, los estudios sobre las mejoras en sus propiedades químicas y catalíticas empleando diferentes aditivos, han tomado cada vez más auge en este mundo dependiente de los combustibles fósiles.

Los catalizadores TWC incluyen en su estructura metales nobles dispersos como Pt, Pd, Rh y un óxido promotor redox en su estructura (típicamente el óxido de cerio o ceria) soportados generalmente sobre una base cerámica en forma de monolito con alta área superficial (3). Además de su excelente comportamiento redox, la ceria estabiliza la fase metálica de los TWC manteniendo al metal disperso por toda la superficie, mejorando así la actividad catalítica (4). Se ha reportado que la incorporación de iones lantánidos (La³⁺, Tb^{3+.4+}, Zr⁴⁺) a la red tipo fluorita del CeO₂ mejora significativamente el comportamiento redox (5). Por lo tanto, en este

trabajo se propone estudiar el efecto que tienen los tratamientos térmicos sobre la reducibilidad y actividad catalítica de catalizadores de Pd soportados sobre óxidos mixtos basados en cerio. Se prepararon catalizadores con carga de 0,5% p/p de Pd utilizando como promotores redox óxidos mixtos de CeZr (composición molar 60% Ce y 40% Zr) y CeTb (composición molar 70% Ce y 30% Tb). La fase activa está conformada por Pd debido a su alta actividad y su bajo costo. Se utilizó sílice como soporte debido a su carácter inerte, lo que podría evitar la pérdida del óxido mixto por interacción con el soporte (6). La actividad catalítica fue evaluada mediante la reacción de oxidación de CH₄. El estudio de la combustión catalítica de metano es de particular importancia porque es el hidrocarburo más estable, además de que existe un interés mundial del uso del gas natural como fuente de energía (7).

Materiales y métodos

Preparación de los catalizadores

La sílice (Baker, 60-80 mesh) fue calcinada a 700°C por 4 h. El soporte CeO₂/SiO₂ partió de la impregnación de la sílice con una solución acuosa de Ce(NO₃)₃·6H₂O, en cantidades adecuadas para obtener un 16,7%p/p de CeO₂. El óxido mixto de CeZr se preparó coimpregnando la sílice con una solución acuosa de Ce(NO₃)₃·6H₂O y ZrCl₄ y el óxido mixto de CeTb coimpregnando con una solución acuosa de Ce(NO₃)₃·6H₂O y TbCl₃ en cantidades adecuadas para obtener una relación molar Ce/Zr=1,5 y de Ce/Tb=2,6 y una composición de óxido mixto de 16,7%(p/p) nominal en la muestra. Posteriormente los soportes fueron calcinados a 700°C por 4 h para ob-

tener las muestras de $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(\text{Ce}/\text{Si})$, $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_x/\text{SiO}_2(\text{CeZr}/\text{Si})$ y $\text{Ce}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{O}_x/\text{SiO}_2(\text{CeTb}/\text{Si})$. Los catalizadores de 0,5%Pd/SiO₂ (0,5Pd/Si), 0,5% Pd/CeO₂/SiO₂ (0,5Pd/Ce/Si), 0,5% Pd/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/SiO₂ (0,5Pd/CeZr/Si) y 0,5%Pd/Ce_{0,7}Tb_{0,3}O_x/SiO₂ (0,5Pd/CeTb/Si) fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente a partir de una solución de PdCl₂ en HCl 0,1 M. Después de la impregnación, los catalizadores fueron calcinados a 500°C por 2 h.

Fluorescencia de rayos X

La composición química de las muestras fue determinada por Fluorescencia de rayos X empleando el espectrómetro SHIMADZU EDX-700HS, trabajando en base seca y a alto vacío.

Difracción de rayos X

Las muestras fueron medidas usando un difractómetro de muestras policristalinas modelo D8 Focus marca Bruker, el cual opera con una radiación CuK α a 40 kV y 30 kA, con un tamaño de paso de 0.02°, un tiempo por paso de 0.5 s, un rango 2 θ de 5-70° y un tiempo total de medición de una hora con una velocidad de barrido de 1,1° 2 θ min⁻¹. El equipo consta de un detector unidimensional LynxEye.

Reducción a temperatura programada

Las medidas de RTP-H₂ se llevaron a cabo en una línea de acero inoxidable acoplada a un Detector de Conductividad Térmica (DCT). Las muestras frescas fueron sometidas a un pre-tratamiento de limpieza, calentando por 1 h en flujo de O₂/He a 550°C. El registro de consumo de H₂ se realizó en una primera etapa de calentamiento libre (-40 a 25°C) y luego con un calentamiento controlado (10°C min⁻¹) desde 25 hasta 850°C. Para las muestras sometidas a dos ciclos de reacción con metano, las medidas de RTP-H₂ se llevaron a cabo realizando un secado previo de 30 min en flujo de Ar. El consumo de H₂ se calculó en base a los perfi-

les de reducción y la calibración del detector con CuO.

Quimisorción de CO

La relación CO/Pd fue evaluada mediante el método de pulsos. Se llevó a cabo un tratamiento de limpieza a 550°C con un flujo de O₂/He por 1 h. Seguidamente, se redujo en un flujo de H₂/Ar a 300 o 500°C por 1 h. Posteriormente, se purgó con un flujo de He por 30 min a la misma temperatura de reducción; se enfrió hasta temperatura ambiente, para luego iniciar el envío de pulsos de CO al reactor, hasta verificar que las áreas de inyecciones reportaron un valor constante.

Actividad catalítica

La reacción de oxidación de CH₄ fue llevada a cabo desde temperatura ambiente hasta 700°C. Inicialmente se realizó un tratamiento de limpieza con O₂/He a 550°C por una hora. La mezcla de reacción estuvo compuesta por CH₄ y O₂ (CH₄/O₂=1/2) con He como gas inerte. La composición de CH₄ que no reaccionó fue analizada a la salida del reactor con un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500 equipado con una columna capilar de tamiz molecular 5A y un detector FID. Luego del primer ciclo de reacción, las muestras fueron sometidas a un segundo ciclo de reacción bajo las mismas condiciones.

Resultados y discusión

Fluorescencia de rayos X

En la tabla 1 se reporta la composición química de las muestras preparadas. Se observó que para las muestras que contienen CeZr y CeTb la composición total de estos óxidos fue de 16,5-20,4% p/p, valores bastante cercanos al nominal formulado durante la impregnación de las muestras (16,7%). De igual manera, los resultados mostraron que el contenido de Pd para todas las muestras es cercano al valor nominal (0,5 % p/p).

Tabla 1
Composición química (%p/p) de las muestras preparadas

Muestra	Pd	CeO ₂	ZrO ₂	Tb ₄ O ₇	SiO ₂
Ce/Si	-	17,17±0,04	-	-	82,83±0,17
CeZr/Si	-	13,09±0,06	3,46±0,01	-	83,45±0,16
CeTb/Si	-	11,25±0,04	-	9,22±0,03	79,53±0,18
0,5Pd/Si	0,360±0,001	-	-	-	99,64±0,13
0,5Pd/Ce/Si	0,350±0,002	16,66±0,05	-	-	82,99±0,17
0,5Pd/CeZr/Si	0,410±0,004	10,98±0,06	3,20±0,01	-	85,41±0,16
0,5Pd/CeTb/Si	0,350±0,003	12,16±0,04	-	10,30±0,04	77,36±0,18

Difracción de rayos X

Los patrones de DRX para los soportes se ilustran en la figura 1. Todas las muestras presentan una amplia señal que se extiende hasta ángulos cercanos a 20°, la cual es característica de la sílice (8). El patrón de difracción para el soporte Ce/Si (figura 1.a) muestra una señal intensa alrededor de los 28,6°, correspondiente al plano (1 1 1) de la estructura tipo fluorita del CeO₂ (9). Se observan señales de menor intensidad a 33,1°, 47,5° y 56,3°, las cuales se atribuyen a los planos de reflexión (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) del CeO₂ respectivamente (9). Todas las señales anteriormente mencionadas fueron observadas para las muestras CeZr/Si y CeTb/Si (figura 1b-c) con una menor intensidad en comparación con la muestra Ce/Si, lo cual podría estar relacionado con la más alta carga de CeO₂ de la muestra. Las intensidades de los picos mostrados no cambian en gran magnitud con los tratamientos y ciclos de actividad sucesivos, lo que indica que la estructura cristalina del soporte no se ve modificada, dado que la introducción de iones como el Zr y el Tb estabiliza la estructura del soporte y permite que mantenga su cristalinidad aun siendo sometido a tratamientos térmicos. Los perfiles de DRX de las muestras de Pd soportado (figura no incluida), no registraron señales correspondientes a alguna fase de PdO ó Pd⁰. La incorporación de Pd a los soportes Ce/Si, CeTb/Si y CeZr/Si así como los tratamientos térmicos a los que fueron some-

tidos, no modificaron en gran medida los diagramas de difracción registrados para estas muestras, indicativo de una buena estabilidad térmica de las muestras.

Reducción a temperatura programada

Los perfiles de RTP de los soportes se muestran en la figura 2. El soporte Ce/Si (figura 2a.1), presentó dos picos de reducción, uno con un máximo de 542°C y otro a 837°C. La primera señal puede asignarse a la reducción de Ce⁴⁺ superficial, mientras que la señal a mayor temperatura se atribuye a la reducción del cerio másico (10). La deconvolución de este perfil de RTP mostró la presencia de las dos señales de reducción antes mencionadas, comportamiento similar al registrado para la muestra CeTb/Si (figura 2a.3). Al analizar el perfil de la muestra CeZr/Si (figura 2a.2), puede observarse un desplazamiento en la señal de reducción del Ce⁴⁺ superficial, indicativo de una mejora en la reducibilidad con la presencia de iones Zr⁴⁺ en la red cristalina del CeO₂, el cual facilita la movilidad del oxígeno (11). La deconvolución del perfil indicó la contribución de 3 señales de reducción, sugiriendo que la reducción de los iones Ce⁴⁺ superficiales estaría ocurriendo en 3 etapas. Para el soporte Ce/Si se registró un consumo de H₂ de 464 μmol H₂ g⁻¹ (tabla 2), valor este menor al requerido para reducir todo el CeO₂ presente (499 μmol H₂ g⁻¹), lo cual indicaría que a los 850°C no se reduce todo el Ce⁴⁺ presente en

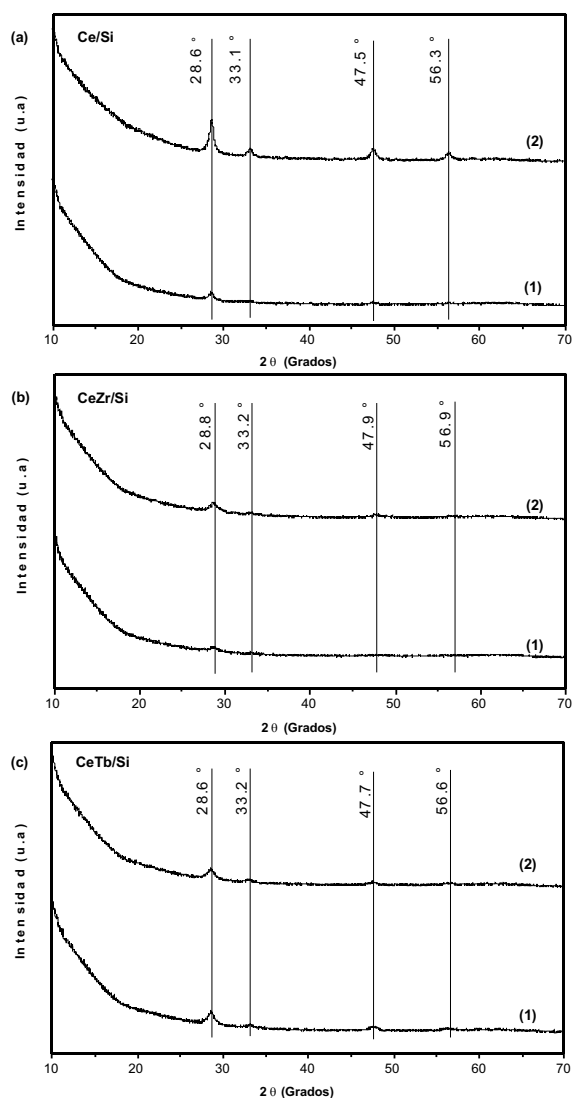


Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X obtenidos para las muestras soportadas sobre sílice. (a) Ce/Si, (b) CeZr/Si, (c) CeTb/Si. (1) Muestras frescas, (2) Muestras sometidas a 2 ciclos sucesivos de oxidación/actividad.

la muestra. Este comportamiento fue observado para el resto de las muestras excepto cuando fueron sometidas a 2 ciclos de reacción consecutivos, al registrar un aumento

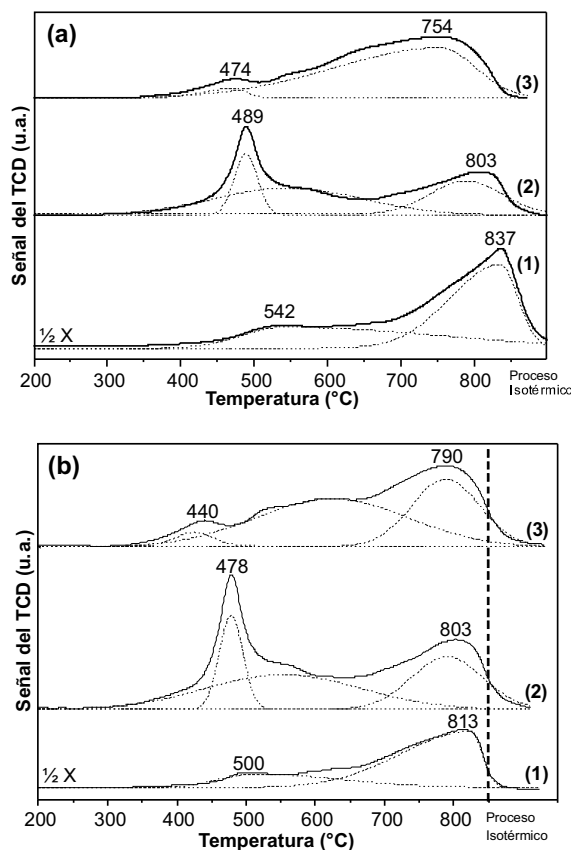


Figura 2. Consumo de H_2 registrado para los soportes frescos (a) y soportes sometidos a ciclos sucesivos de oxidación/actividad (b): (1) Ce/Si, (2) CeZr/Si, (3) CeTb/Si. Las líneas punteadas corresponden a la deconvolución del perfil de RTP.

en el consumo de H_2 en la Región II (valores entre paréntesis) y que sugiere un incremento en las especies Ce^{4+} con los ciclos de reacción. Al comparar las muestras con óxido mixto CeZr/Si (figura 2a.2) y CeTb/Si (figura 2a.3), se aprecia la efectividad del catión Zr^{4+} frente al $Tb^{3+,4+}$, este último a pesar de desplazar el máximo de reducción del cerio superficial a más bajas temperaturas, presenta un menor grado de reducción del cerio superficial que la muestra con Zr^{4+} . Luego de dos ciclos de oxidación/reacción sucesivos, los perfiles de reducción de los

Tabla 2
Consumos de H₂ (μmol H₂ g⁻¹) de las muestras preparadas

Muestra	Región I* (T _{SA} -200°C)	Región II* (200-850°C)	Consumo teórico PdO ⁺	Consumo teórico CeO ₂ ⁺
Ce/Si	–	464 (421)	–	499
CeZr/Si	–	278 (369)	–	380
CeTb/Si	–	281 (306)	–	327
0,5Pd/Si	26	–	34	–
0,5Pd/Ce/Si	70	204 (262)	33	484
0,5Pd/CeZr/Si	111	87 (117)	39	319
0,5Pd/CeTb/Si	100 (113)	130 (147)	33	353

T_{SA}: temperatura subambiente.

Valores entre parentesis (): Consumo de H₂ luego de 2 ciclos de reacción consecutivos.

* Consumo de H₂ calculado a través de los perfiles de RTP.

+Consumo teórico para la reducción de PdO y CeO₂ calculados a partir de los datos de FRX y estequiometría PdO/H₂=1 y CeO₂/H₂=2.

soportes mantienen la típica tendencia modelada por dos zonas características de consumo de H₂ (figura 2b), aunque se observan cambios en la intensidad de las señales y en los desplazamientos de los máximos así como la presencia de 3 señales en la deconvolución de los perfiles de RTP de los óxidos mixtos. El consumo de H₂ del soporte Ce/Si disminuyó luego de los ciclos de reacción mientras que para los soportes CeZr/Si y CeTb/Si aumentó. Fornasiero y col. (12) estudiaron el comportamiento redox de muestras de CeO₂ y concluyeron que procesos repetitivos de oxidación-reducción pueden ocasionar un colapso del área superficial, por lo que la intensidad de los picos de reducción puede disminuir. En relación a los soportes CeZr/Si y CeTb/Si (figura 2b.2 y 2b.3), el incremento en los consumos de H₂ luego de los ciclos sucesivos de oxidación/reacción estaría indicando que la presencia de los iones Zr ó Tb mejora la estabilidad térmica y reducibilidad del CeO₂. En la figura 3 se registran los perfiles de RTP de las muestras de Pd soportado. La muestra 0,5Pd/Si (figura 3a.1) presentó un pico de reducción a 63°C, correspondiente a la reducción de partículas cristalinas de PdO con tamaño uniforme (13). Las señales a 58 y

86°C de la muestra 0,5Pd/Ce/Si (figura 3a.2) representan la reducción simultánea de partículas de PdO de distintos tamaños junto con iones Ce⁴⁺ (14). Las muestras 0,5Pd/CeZr/Si (figura 3a.3) y 0,5Pd/CeTb/Si (figura 3a.4) registraron un comportamiento similar al mostrado en el perfil del RTP de la muestra 0,5Pd/Ce/Si, cuyas 2 señales de deconvolución estarían relacionadas con la reducción de los iones Ce⁴⁺ superficiales y máxicos. Los consumos de H₂ en la Región I para las muestras que contienen Pd y Ce indican que podría existir la reducción simultánea de especies de PdO y de Ce⁴⁺ a temperaturas menores de 200°C, al registrar un consumo mayor al teórico requerido para reducir el PdO. Los perfiles de RTP de los catalizadores de Pd soportados sobre Si, Ce/Si y CeZr/Si luego de sometidos a dos ciclos de reacción (figura 3b) indican la presencia de la fase β-hidruro de Pd, dada su descomposición entre los 56 y 67°C (9). Sin embargo, el catalizador de 0,5Pd/CeTb/Si (figura 3b.4) no mostró esta señal, lo que puede sugerir que la descomposición de esta fase esta solapada con la señal de reducción de PdO (5). La reducción en 2 etapas de los iones Ce⁴⁺ superficiales y máxicos es registrada en las señales de de-

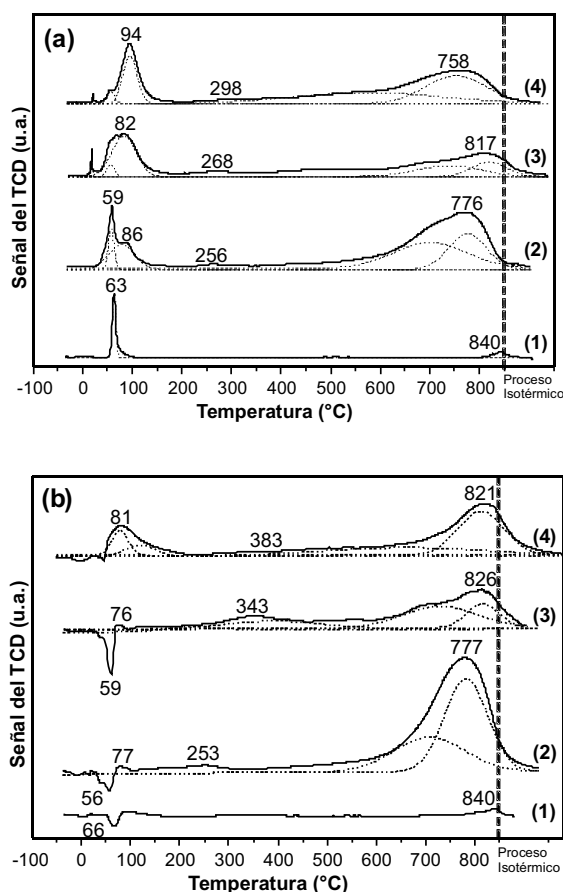


Figura 3. Consumo de H₂ registrado para los catalizadores frescos (a) y catalizadores sometidos a ciclos sucesivos de oxidación/actividad (b): (1) 0,5Pd/Si, (2) 0,5Pd/Ce/Si, (3) 0,5Pd/CeZr/Si, (4) 0,5Pd/CeTb/Si. Las líneas punteadas corresponden a la deconvolución del perfil de RTP.

convolución de las muestras sometidas a dos ciclos de reacción, a excepción de la muestra de CeZr/Si (figura 3b.3), cuya deconvolución estaría indicando la reducción en 3 etapas de los iones Ce⁴⁺.

Quimisorción de CO

Los resultados de quimisorción de CO se muestran en la tabla 3. No se reportó quimisorción para los soportes lo que indica

que la adsorción de CO está asociada únicamente al Pd. Es evidente la disminución de la relación CO/Pd de las muestras al aumentar la temperatura de reducción de 300 a 500°C. Bernal y col. (15) atribuyeron tendencias similares al fenómeno SMSI (*strong metal support interaction*) para explicar la supresión de la quimisorción de CO con el aumento de la temperatura de reducción. Por lo tanto, es posible atribuir los resultados de quimisorción a la fuerte interacción del metal activo con el promotor redox, que en condiciones reductoras donde $T_{\text{Redn}} = 500^\circ\text{C}$, se estaría generando un efecto decorativo de los cationes Ce³⁺, que se depositan sobre los cristales de Pd (16), causando un bloqueo del acceso hacia los sitios activos para que ocurra la adsorción química del CO en la superficie de los cristales de Pd.

Actividad Catalítica

En la figura 4 se registran los resultados de actividad catalítica para las muestras tanto frescas como después de los ciclos de reacción. Todos los soportes (figuras 4a y 4b) registraron un comportamiento similar, caracterizado por un bajo desempeño catalítico. Las conversiones reportadas para los soportes se deben a la presencia de los óxidos mixtos, dado que la sílice por su carácter inerte no presenta actividad catalítica. Se ha reportado que los óxidos mixtos de CeZr mejoran las propiedades catalíticas, térmicas y redox en comparación con el CeO₂ puro (17). En estudios de actividad llevados a cabo sobre un óxido mixto de CeTb soportado, se ha demostrado que este óxido mixto es más activo que el de cerio soportado (5), registrando una mayor capacidad para liberar oxígeno a bajas temperaturas que la presentada por óxidos simples, y por lo tanto, el intervalo de temperatura en el cual el óxido es efectivo mejora al añadir terbio a su composición. La incorporación de Pd como fase activa introduce cambios notables en la actividad catalítica de los soportes (figuras 4c y 4d); este efecto se aprecia mayormente en los catalizadores soportados en óxidos mixtos los cuales registran altas conversiones en comparación a los res-

Tabla 3
Temperatura de light off ($T_{\text{light off}}$) para un 50% de conversión de CH_4 y relación CO/Pd de las muestras a diferentes temperaturas de reducción

Muestra	$T_{\text{light off}}$ (°C) Ciclo I	$T_{\text{light off}}$ (°C) Ciclo II	ΔT	CO/Pd	
				300 °C	500 °C
0,5Pd/SiO ₂	500	–	–	0,095	0,085
0,5Pd/Ce/Si	478	440	38	0,371	0,313
0,5Pd/CeZr/Si	442	358	84	0,670	0,475
0,5Pd/CeTb/Si	520	458	62	0,646	0,398
1,5Pd/CeZr/Si	420	370	50	–	–
1,5Pd/CeTb/Si	426	360	66	–	–

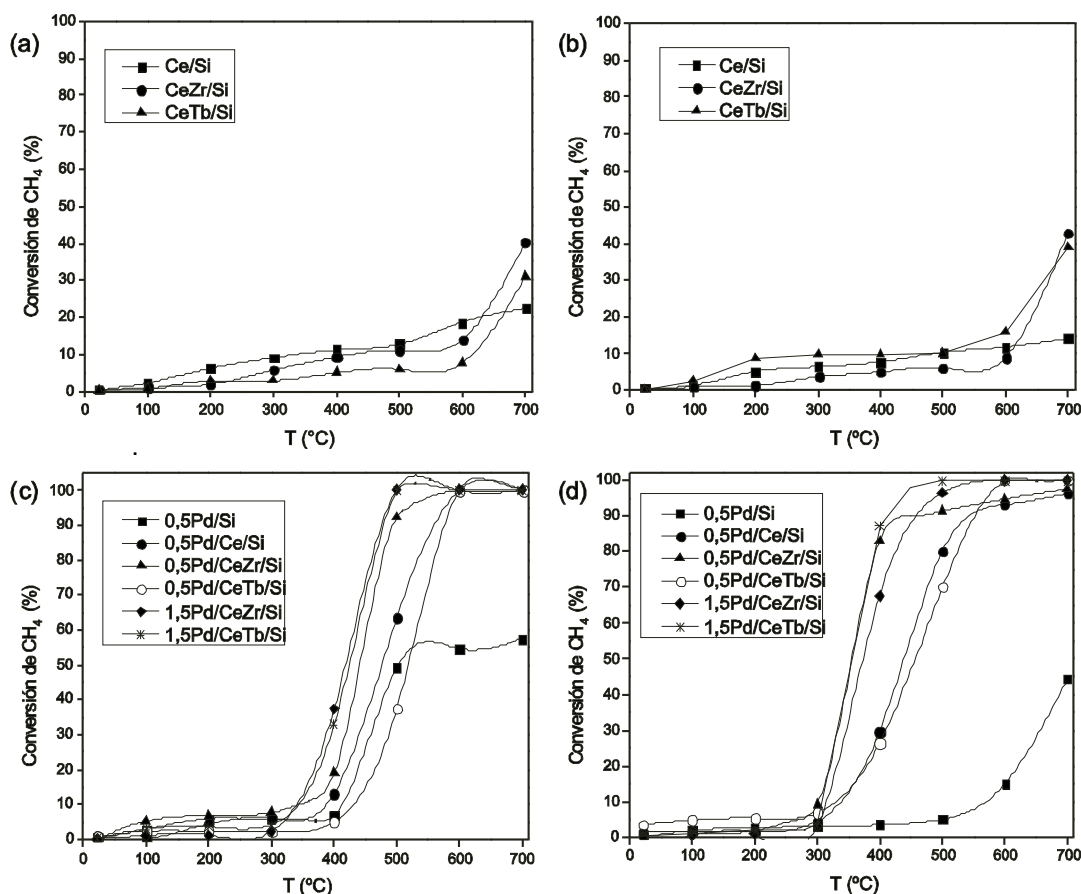


Figura 4. Curvas de Conversión (%) vs. Temperatura para la reacción de oxidación de CH_4 . (a) Soportes frescos, (b) Soportes después de dos ciclos de oxidación+actividad, (c) Catalizadores frescos, (d) Catalizadores después de dos ciclos de oxidación+actividad.

pectivos soportes. Con fines comparativos, se realizaron pruebas de actividad catalítica a muestras de 1,5Pd/CeZr/Si y 1,5Pd/CeTb/Si (figuras 4c y 4d), las cuales poseen una carga más alta de Pd, cuyo resultado registró una disminución de la temperatura de light off ($T_{\text{Light off}}$) de las muestras luego de un ciclo de oxidación-actividad (tabla 3). Luo y col. (18) reportaron que a bajas cargas de Pd, la actividad de los catalizadores era menor que la reportada por el PdO puro; concluyendo que partículas grandes de Pd constituyen sitios activos para la combustión de CH_4 . Exceptuando la muestra de 0,5Pd/Si (figura 4d), todas las muestras presentan una $T_{\text{Light off}}$ menor después de ser sometidas a dos ciclos de reacción. No existe una clara dependencia entre los resultados de quimisorción de CO (tabla 3) y la actividad catalítica, ya que la muestra de 0,5Pd/Si reportó el menor valor de la relación CO/Pd lo cual se relaciona con la presencia de partículas grandes de PdO, y registró la más baja actividad catalítica. Este resultado sugiere que la presencia de Pd junto con la de Ce y/o óxido mixto genera una superficie catalítica más activa para la reacción de oxidación de CH_4 . Al comparar los perfiles de RTP de la muestra Pd/Si y Pd/Ce/Si (figura 3) es evidente que la reducibilidad de las muestras cambió, ocurriendo la reducción simultánea de óxidos de Pd y CeO_2 a temperaturas menores a los 100°C y generando especies activas de naturaleza distinta. Las muestras de Pd soportadas sobre CeZr/Si reportaron una disminución de la $T_{\text{Light off}}$ en comparación a los catalizadores de Pd soportado sobre Si y Ce/Si, lo cual indica un mejor comportamiento catalítico. Luego del primer ciclo de oxidación/actividad, el catalizador de 1,5Pd/CeZr/Si alcanzó un 100% de conversión a 500°C , mientras que el catalizador 0,5Pd/CeZr/Si reportó 100% de conversión a 600°C . Sin embargo, al comparar las $T_{\text{Light off}}$ de estas muestras, la diferencia entre ellas no es significativa, por lo tanto una carga de 0,5%p/p de Pd podría ser suficiente para lograr un buen comportamiento catalítico para la muestra de Pd soportado sobre CeZrSi. Para el segun-

do ciclo de oxidación/actividad, las $T_{\text{Light off}}$ disminuyen en comparación a las obtenidas después del primer ciclo de tratamiento. Aunque de los resultados de quimisorción de CO se sugirió el efecto de decoración del Pd por parte del cerio, este proceso no estaría bloqueando todos los sitios activos de Pd, dada la mejora en la actividad catalítica con los ciclos. En la tabla 3 también se puede observar como la $T_{\text{Light off}}$ disminuyó con el aumento de la carga de Pd para los catalizadores soportados sobre CeTb/Si, lo que estaría soportando la afirmación de que las partículas grandes de Pd mejoran la actividad catalítica para la reacción estudiada.

Conclusiones

Los resultados de DRX mostraron que los ciclos sucesivos de oxidación/actividad no modifican en gran magnitud la cristalinidad de las muestras. Los perfiles de RTP reportaron mejoras notables en la reducibilidad del CeO_2 por la incorporación de Zr y Tb en su red. La presencia del CeO_2 y de los óxidos mixtos generó cambios importantes en la naturaleza de las especies de PdO presentes en la superficie. Posterior a los ciclos sucesivos de oxidación/actividad se observó la descomposición de las especies $\beta\text{-PdH}_x$ en los catalizadores, además de desplazamientos en los máximos e intensidad de las señales, que evidencian cambios en la reducibilidad de las especies. La relación CO/Pd disminuyó al aumentar la temperatura de reducción, sugiriendo un efecto de encapsulamiento del Pd por la ceria y/o un incremento en el tamaño de las partículas de Pd. Aunque con una alta carga de Pd (1,5% p/p) se obtuvo una menor $T_{\text{Light off}}$, no hubo cambios importantes en la actividad con respecto a la carga de 0,5% p/p. De los resultados de las pruebas de RTP y en la quimisorción de CO luego de los tratamientos cíclicos se sugirió la presencia de aglomerados de PdO en las muestras, las cuales reportaron una mejora en la actividad catalítica, y cuya presencia es considerada la fase activa para la reacción de oxidación de metano.

Agradecimientos

Esta investigación fue financiada por el Fonacit mediante el proyecto PEI2011001345 "Oxidación de metano en catalizadores de Pd soportado". Agradecemos al Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT) por el apoyo técnico en la realización de las pruebas de XRD.

Referencias bibliográficas

1. FAIZ A., WEAVER C., WALSH M. **Air pollution from motor vehicles: standards and technologies for controlling emissions**. The World Bank. Washington (USA). 63-80. 1996.
2. HECK R., FARRAUTO R. **Appl Catal A: Gen**, 221(1-2): 443-457. 2001.
3. FARRAUTO R., HECK R. **Catal Today**, 51(3-4): 351-360. 1999.
4. YAO H.C., YAO Y.F. **J Catal**, 86(2): 254-265. 1984.
5. FERRER V. Estudio de catalizadores de Pd soportado sobre óxidos mixtos basados en cerio para su uso en catálisis medioambiental. (Para obtener el título de Doctor en Ingeniería Química Mención: Superficies y Catálisis). Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo (Venezuela). 195 pp. 2010.
6. RODRIGUEZ R., DE LOS REYES J., VIVEROS T., MONTOYA A. **Avances en Ciencias e Ingeniería**, 3(1): 55-69. 2012.
7. FERRER V., FINOL D., RAMOS M., PLAZA E. **CIENCIA**, 18(3): 209-219. 2010.
8. ÁGUILA G., GRACIA F., ARAYA P. **Appl Catal A: Gen**, 343(1-2): 16-24. 2008.
9. DALEY R.A., CHRISTOU S.Y., EFSTATHIOU A.M., ANDERSON J.A. **Appl Catal B: Environ**, 60(1-2): 117-127. 2005.
10. FORNASIERO P., BALDUCCI G., DI MONTE R., KASPAR J., SERGO V., GUBITOSA G., FERRERO A., GRAZIANI M. **J Catal**, 164(1): 173-183. 1996.
11. VIDAL H., KASPAR J., PIJOLAT M., COLON G., BERNAL S., CORDÓN A., PERRICHON V., FALLY F. **Appl Catal B: Environ**, 30(1-2): 75-85. 2001.
12. FORNASIERO P., BALDUCCI G., KAGPAR J., MERIANI S., DI MONTE R., GRAZIANI M. **Catal Today**, 29(1-4): 47-52. 1996.
13. MUTO K., KATADA N., NIWA M. **Appl Catal A: Gen** 134(2): 203-215. 1996.
14. FERRER V, MORONTA A. (2005). **Catal Today**, 107-108: 487-492. 2005.
15. BERNAL S., CALVINO J., CAUQUI M., GATICA J., LARESE C., PÉREZ J.,
16. PINTADO J. **Catal Today**, 50(2): 175-206. 1999.
17. ACUÑA L., MUÑOZ F., CABEZAS M., LAMAS D., LEYVA A., FANTINI M., BAKER R., FUENTES R. **J Phys Chem C**, 114(46): 19687-19696. 2010.
18. MENG-FEIL., XIAO-MING Z. **Appl Catal A: Gen**, 189(1): 15-21. 1999.
19. LUO M., HOU Z., YUAN X., ZHENG XIAO. **Catal Lett**, 5(3-4): 205-209. 1998.