

Caracterización química y actividad catalítica de óxidos mixtos soportados basados en cerio

Víctor Ferrer^{1,*}, Dora Finol¹, Miguel Ramos² y Eric Plaza²

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

²Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas. Apartado 331.
Km. 15 carretera a La Cañada, Venezuela

Recibido: 29-10-09 Aceptado 17-05-10

Resumen

Se prepararon catalizadores de $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_x/\text{SiO}_2$, $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_x/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizando la técnica de impregnación a humedad incipiente a partir de soluciones acuosas de cloruros de cerio, zirconio y lantano. Estas muestras se prepararon con el propósito de evaluarlas como posibles soportes de catalizadores de tres vías. Los catalizadores fueron caracterizados mediante las técnicas de Fluorescencia de rayos X (XRF), Microscopia electrónica de barrido (SEM), área superficial, Difracción de rayos X (XRD), Quimisorción de CO y Reducción a Temperatura Programada (TPR). El comportamiento catalítico de las muestras fue evaluado a través de la reacción de oxidación de metano. Los resultados de TPR mostraron que la adición de Zr mejoró la reducibilidad del óxido de cerio. En los perfiles de TPR se observaron cambios en la naturaleza de las fases presentes en superficie luego de la adición de Zr y que los óxidos soportados en sílice se reducen en un rango de temperatura menor que los correspondientes a los catalizadores soportados sobre alúmina modificada. El uso de precursores metálicos basados en cloro pudiese estar promoviendo la presencia de especies oxiclорadas de Ce que estarían afectando la capacidad adsorptiva de las muestras. Los resultados de actividad catalítica mostraron que la adición de Zr mejora el comportamiento catalítico de las muestras, siendo el catalizador de $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_x/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ el más activo.

Palabras clave: catalizadores de tres vías, TPR, XRD, quimisorción de CO, combustión de CH_4 .

Chemical characterization and catalytic activity of supported mixed oxides based on cerium

Abstract

$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_x/\text{SiO}_2$, $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_x/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts were prepared by incipient wetness impregnation technique from aqueous solutions of cerium, zirconium and lanthanum chlorides. The prepared samples were evaluated as possible support of three way catalysts. Catalysts were characterized by X-ray fluorescence (XRF), Scanning electronic microscopy (SEM), surface area, X-ray diffraction (XRD), CO chemisorption and Temperature-programmed reduction (TPR). The catalytic behavior of the sample was studied using methane oxidation reaction. TPR study showed that the addition of Zr improves the re-

* Autor para la correspondencia: ferrervictor@hotmail.com

duction properties of cerium oxide. TPR profiles showed changes in the nature of the surface phases after Zr addition and that the oxides supported on silica reduce in a temperature range lower than those corresponding to the modified alumina-supported catalysts. The use of chloride metallic precursors could be promoting the presence of oxychlorinated Ce species that affect the adsorptive capacity of the samples. Catalytic results showed that Zr addition enhanced the catalytic performance and the $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_x/La_2O_3-Al_2O_3$ catalyst was the most active.

Key words: three way catalysts, TPR, XRD, CO chemisorption, CH_4 combustion.

Introducción

Las emisiones generadas a través del escape de los automóviles constituyen una de las principales fuentes de contaminación ambiental. El control de estos gases ha sido establecido mediante el uso de catalizadores de tres vías (TWC), los cuales eliminan CO , HC (hidrocarburos) y NO_x simultáneamente (1). Estos catalizadores están compuestos por un soporte de alta área superficial (Al_2O_3); un promotor redox (CeO_2) y combinaciones de metales nobles (Pd, Pt, y/o Rh).

El estudio de la combustión catalítica de metano es de particular importancia porque es el hidrocarburo más estable (2), además de que existe un interés mundial del uso del gas natural como fuente de energía alternativa (3). El uso de Pd como fase activa está fundamentado en su uso en reacciones de combustión completa de hidrocarburos ligeros, especialmente, CH_4 . Adicionalmente, el Pd es más económico que el Pt y el Rh (4). El CeO_2 tiene la capacidad de regular las oscilaciones de la atmósfera de O_2 cuando el catalizador opera en condiciones ricas o pobres en combustible (5). Sin embargo, el CeO_2 pierde esta propiedad cuando es sometida a altas temperaturas y ambientes reductores (6).

Las especificaciones de los TWC de última generación son cada vez más exigentes, lo cual obliga a la búsqueda de promotores redox alternativos con el propósito de obtener un catalizador que mejore los sistemas clásicos basados en CeO_2 , especialmente en las condiciones denominadas de arranque en frío del automóvil; instante en el cual se produce más del 90% de las emisiones de hi-

drocarburos a la atmósfera. Bernal y col. (7) reportaron que un óxido mixto basado en cerio-terbio ($CeTbO_x$) podría ser una alternativa para los componentes del TWC clásico, ya que mejora significativamente el comportamiento redox del óxido de cerio. Otros óxidos mixtos como CeO_2-ZrO_2 han sido estudiados debido a que poseen mejores propiedades redox y capacidad de almacenamiento de oxígeno (8-10), que las reportadas para la ceria pura. La adición de Zr y, especialmente, la formación del óxido mixto de Ce-Zr, es un método efectivo para prevenir la sinterización del Ce (11), además mejora la movilidad del O_2 en la red (12) e incrementa la estabilidad térmica del sistema (13).

Al emplear Al_2O_3 como soporte de un óxido mixto de $CeZrO_x$, si se somete a tratamientos a elevadas temperaturas y en un ambiente reductor, se puede inducir la formación de fases mixtas tipo perovskita ($CeAlO_3$) (14). La formación de esta fase estabiliza el ión Ce^{3+} provocando una pérdida irreversible de CeO_2 y, por lo tanto, una desactivación progresiva del catalizador.

Se ha reportado que el óxido de lantano (La_2O_3) presenta características estructurales análogas al Ce_2O_3 (15). Esto sugiere que el pretratamiento de la alúmina con La_2O_3 podría permitir la formación de una fase superficial $LaAlO_3$, cristalográficamente muy parecida al $CeAlO_3$ que actuaría de barrera limitando la estabilización de iones Ce^{3+} , y, por consiguiente, la desactivación del óxido mixto.

El uso de SiO_2 como soporte del óxido mixto, además de proporcionar una alta área superficial, podría evitar la pérdida de

CeO₂, dada su característica de ser un soporte más inerte que la Al₂O₃ (16). La composición del óxido mixto Ce_xZr_{1-x}O₂ influye notablemente en los resultados de OSC, mostrando el mejor comportamiento cuando la composición másica de Ce es 50% (17). Los catalizadores que contienen óxido de cerio son sensibles a factores como temperatura de reducción, condiciones de pretratamiento y tipo de sal precursora del metal utilizada para la preparación del catalizador (18).

En el presente trabajo se prepararon una serie de óxidos mixtos soportados sobre SiO₂ y sobre una alúmina modificada con lantana (La₂O₃-Al₂O₃). Estas muestras fueron caracterizadas mediante la determinación del área superficial (método BET), difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF), microscopía electrónica de barrido (SEM), reducción a temperatura programada (TPR) y quimisorción de CO. Se utilizó la reacción de combustión de metano desde temperatura ambiente hasta 700°C, para estudiar la actividad catalítica de las muestras previamente sometidas a tratamientos de oxidación y reducción.

Parte experimental

Preparación de los catalizadores

Los soportes SiO₂ (Baker) y γ -Al₂O₃ (Condea) fueron previamente calcinados a 700°C por 4 h. El soporte La₂O₃-Al₂O₃ fue preparado por el método de impregnación a humedad incipiente, impregnando la Al₂O₃ calcinada con una solución de LaCl₃ con la cantidad adecuada para obtener un 16,7% (p/p) nominal de La₂O₃. Posteriormente, los soportes de SiO₂ y La₂O₃-Al₂O₃ fueron impregnados simultáneamente con las soluciones de CeCl₃ (Aldrich) y ZrCl₄ (Acros) en cantidades adecuadas para obtener una relación molar Ce/Zr de 1,5; y una composición de óxido mixto de 16,7% (p/p) nominal en la muestra. Todas las muestras fueron preparadas siguiendo 5 ciclos sucesivos de impregnación/secado, secando a 80°C en

aire entre ciclos. Luego de impregnados los soportes, se procedieron a calcar a 700°C por 4 h para obtener las muestras Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/SiO₂ (CeZr/Si) y Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_x/La₂O₃-Al₂O₃ (CeZr/LaAl), y como muestras de referencia CeO₂/SiO₂ (Ce/Si) y CeO₂/La₂O₃-Al₂O₃ (Ce/LaAl).

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.

Fluorescencia de rayos X (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.

Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras fueron registrados en un difractorómetro Bruker D8 Focus, operando a 40 kV y 40 mA, a una velocidad de barrido de 12° 2 θ min⁻¹, con un tamaño del paso de 0,02° y un tiempo por paso de 0,1 s, empleando una radiación Cu K α . Con el propósito de estudiar con precisión la posición del pico correspondiente al plano (111) de la solución sólida de ceria-zirconia, se empleó una velocidad de barrido de 1,8° 2 θ min⁻¹ en un rango 2 θ desde 26 a 33°, con un tamaño del paso de 0,15° y un tiempo por paso de 5 s. Las muestras fueron corridas como polvo prensado en un portamuestras de dispersión.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó la caracterización morfológica de las muestras a través de la técnica de SEM en un equipo FEI Quanta 200, equipado con un espectrómetro de energía dispersiva (EDS). Se realizaron mapas de análisis

elemental de las muestras, lo cual permitió la determinación y cuantificación de los elementos presentes.

Quimisorción de CO

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

Reducción a temperatura programada (TPR)

Las medidas de TPR fueron realizadas en la misma línea empleada para las pruebas de quimisorción de CO. 100 mg de muestra fueron sometidas a un tratamiento estándar de limpieza (TL) que consistió en un calentamiento (10°C min⁻¹) en flujo de 5%O₂/He (GIV 30 mL min⁻¹) hasta 550°C por 1h. Seguidamente, el flujo se conmutó a 5,22%H₂/Ar (Praxair 30 mL min⁻¹), y se registró el perfil de TPR siguiendo un calentamiento controlado de la muestra (10°C min⁻¹) desde temperatura ambiente hasta 950°C. El consumo de H₂ fue calculado calibrando el detector con CuO.

Actividad catalítica

La reacción de combustión de metano fue llevada a cabo desde temperatura ambiente hasta 700°C, en un reactor de cuarzo con 50 mg de muestra en un reactor de lecho fijo. Antes de la reacción, la muestra fue so-

metida al TL descrito anteriormente. El reactor fue alimentado con una mezcla gaseosa de 103 mL min⁻¹ (velocidad espacial=24517 h⁻¹) constituida por CH₄ (Matheson 99,99%) y 5%O₂/He (GIV) en proporción estequiométrica (CH₄/O₂=0,5). La composición de CH₄ que no reaccionó fue analizada a la salida del reactor con un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500, equipado con una columna capilar de tamiz molecular 5A y un detector de ionización a la llama (FID). Además, la reacción se llevó a cabo sobre muestras previamente reducidas en flujo de 30 mL min⁻¹ de H₂ (Generador Packard, 99,999%) a 500°C por 1 h después del tratamiento de limpieza.

Resultados y discusión

Área superficial

En la tabla 1 se presentan los resultados de área superficial BET para las muestras preparadas. Se observó una leve disminución en el área superficial luego de la adición de CeO₂, CeZrO_x ó La₂O₃ comparada con los valores reportados para los soportes SiO₂ y Al₂O₃. Esta disminución en el área se debe a que durante la impregnación y posterior calcinación, los compuestos óxidos se depositan en las cavidades de los poros, causando un decrecimiento en el volumen de poros y en el área superficial específica.

Fluorescencia de rayos X (XRF)

Los resultados de composición química aparecen registrados en la tabla 2. La composición de CeO₂ en los soportes de Ce/Si y Ce/LaAl es similar al valor nominal (16,7%) mientras que los valores mostrados para los óxidos mixtos soportados se encuentran alrededor del 15-20%. Es importante resaltar la presencia de cloro en las muestras soportadas sobre La₂O₃-Al₂O₃. Considerando que todas las sales utilizadas en este trabajo como precursores de los metales que se impregnaron están basadas en cloro, es lógico pensar que, aún después de calcinar, permanezca cloro residual sobre las muestras.

Tabla 1
Área superficial de las muestras preparadas

Muestra	Superficie BET (m ² g ⁻¹)
SiO ₂	247
Ce /Si	210
CeZr/Si	198
Al ₂ O ₃	136
La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	98
Ce/LaAl	100
CeZr/LaAl	89

Esto es evidente en el soporte de La₂O₃-Al₂O₃, el cual promueve una mayor interacción con el cloro y no es eliminado luego del proceso de calcinación a 700°C por 4 h.

Difracción de rayos X (XRD)

En la figura 1 se presenta el diagrama de difracción de rayos X de las muestras obtenidas después de la impregnación y posterior calcinación a 700°C por 4 h. La señal correspondiente al ángulo 2θ de 28,6° se atribuye al plano (111) de la estructura tipo fluorita del CeO₂. Las señales a 32,7°; 47,6° y 56,8° también son reportados como señales de difracción correspondientes al CeO₂ (19, 20). El método de impregnación em-

Tabla 2
Composición química (% en peso) de las diferentes muestras preparadas

Muestra	CeO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	La ₂ O ₃	Cl
Ce /Si	17,5	82,5	-	-	-	-
CeZr/Si	15,2	79,3	-	5,5	-	-
La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	-	-	85,9	-	12,8	1,3
Ce/LaAl	17,4	-	65,5	-	14,4	2,7
CeZr/La-Al	10,0	-	69,5	5,8	13,1	1,6

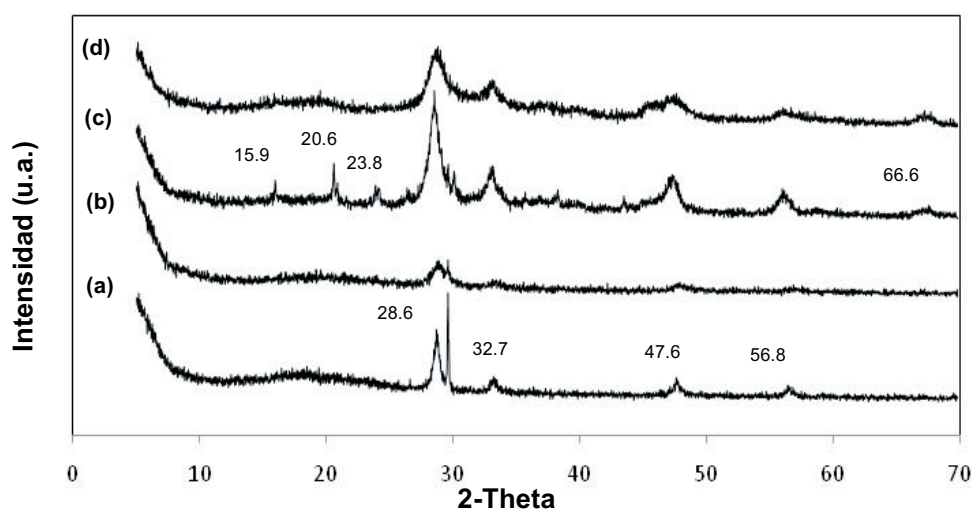


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras preparadas. (a) Ce/Si; (b) CeZr/Si; (c) Ce/LaAl; (d) CeZr/LaAl.

pleado permitió la formación del óxido mixto de CeZr, verificado por el desplazamiento de la señal correspondiente al plano (111) hacia ángulos mayores (figura 2) (10). Este cambio indicó la incorporación del Zr dentro de la red del CeO_2 . Las señales observadas a $15,9^\circ$; $20,6^\circ$; $23,8^\circ$ y $66,6^\circ$ para las muestras de Ce/LaAl y CeZr/LaAl están asociados con picos de difracción de la alúmina (20).

SEM

La morfología de los soportes CeZr/Si y CeZr/LaAl se muestran en la figura 3a y 3b,

respectivamente. Los mapas de EDS a 6000X de magnificación (no incluidos) mostraron que los soportes preparados por el método de impregnación empleado en este trabajo, son altamente uniformes, ya que no se observaron partículas disgregadas de Ce o Zr. Esto indica que en las micrografías mostradas se encuentran distribuidos uniformemente todos los elementos presentes (Ce, Zr, Si, La, Al, Cl), por lo que no se puede indicar que una partícula específica pertenezca a algún componente de los antes citados. El contenido de los elementos determinados por EDS (tabla 3) corroboró la presen-

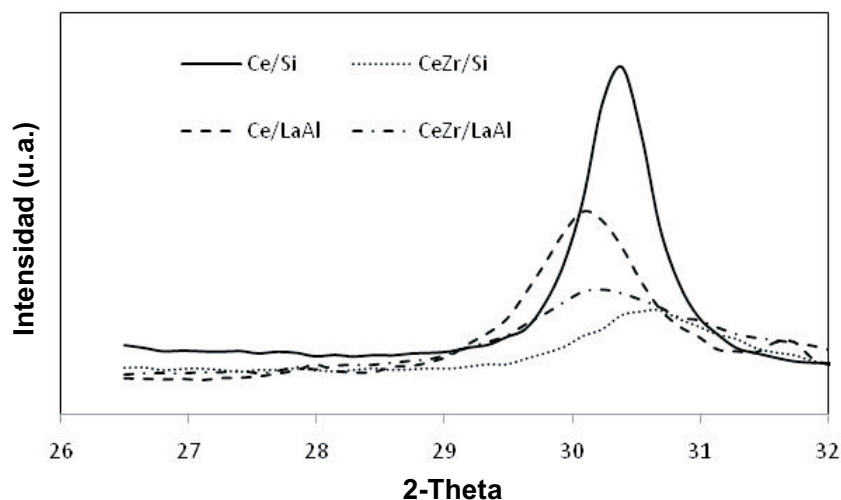


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de las muestras preparadas. (—) Ce/Si, (···) CeZr/Si, (- -) Ce/LaAl y (-.-) CeZr/LaAl.

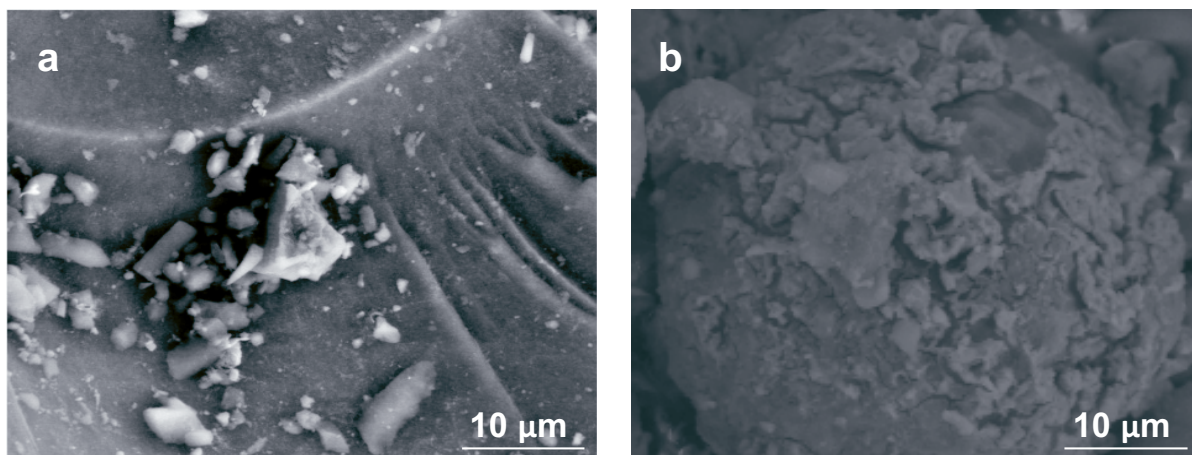


Figura 3. Imagen de SEM de los soportes CeZr/Si (a) y CeZr/LaAl (b). La magnificación es de 6000 veces.

cia de Cl en el soporte de CeZr/LaAl, en concordancia con los resultados de XRF.

Quimisorción de CO

Para las muestras preparadas no se detectó adsorción de CO. El uso de sales precursoras de los metales a base de cloro en catalizadores que poseen ceria, promueven la presencia en superficie de CeOCl tetragonal aún después de ser sometidos a tratamientos de reducción en H₂ a 600°C o temperaturas mayores, afectando las propiedades de quimisorción y actividad catalítica de catalizadores de M(Pt,Rh;Pd)/CeO₂ (21). Trabajos realizados por Kondarides y Verykios (22) reportaron que la presencia de cloro altera las propiedades de quimisorción de la CeO₂, disminuyendo la capacidad de quimisorción de CO.

Reducción a temperatura programada (TPR)

En la figura 4 se muestran los diagramas de TPR de las muestras preparadas. Pruebas realizadas a los soportes SiO₂ y La₂O₃-Al₂O₃ no mostraron señales de reducción. En la figura 4a, correspondiente a la muestra Ce/Si, se reportaron tres máximos en el consumo de H₂: 529, 724 y 822°C. En el diagrama de TPR de la muestra CeZr/Si (figura 4b), se observaron señales a 438 y 747°C. Para la muestra de Ce/LaAl (figura 4c) se obtuvieron señales de reducción a 709 y 894°C, mientras que la muestra de CeZr/LaAl (figura 4d) reportó un máximo de reducción a 504°C, seguida de una amplia banda de reducción hasta los 950°C.

Se ha reportado que las señales observadas por encima de los 500°C correspon-

Tabla 3
Composición química elemental (% en peso) obtenida de las pruebas de SEM-EDS para una magnificación de 6000X

Muestra	AlK	SiK	OK	CeL	ZrL	LaL	ClK
CeZr/Si	-	35,6	37,1	22,1	5,2	-	-
CeZr/LaAl	25,3	-	23,1	18,1	14,3	17,2	2,0

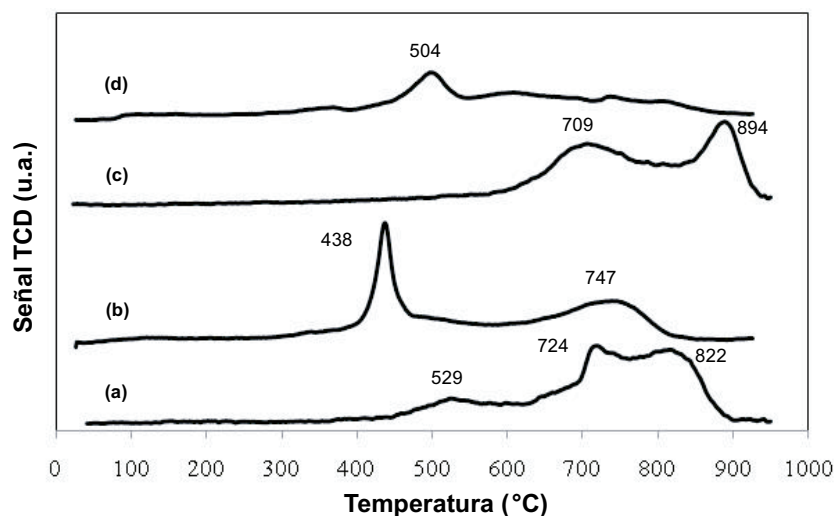


Figura 4. Consumo de H₂ registrado para las muestras: (a) Ce/Si; (b) CeZr/Si; (c) Ce/LaAl; (d) CeZr/LaAl.

den a la reducción de los iones Ce^{4+} máscicos, mientras que las señales observadas a más bajas temperaturas son asignadas a la reducción de iones Ce^{4+} superficiales (10, 23).

Pruebas de TPR realizadas sobre una muestra de $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (24) reportaron un consumo de H_2 con un máximo a 654°C , por lo que en las muestras que contienen Zr, no se descarta una pequeña contribución a la señal de la reducción de los iones Zr^{4+} .

Si se comparan los perfiles de TPR de las muestras Ce/Si con CeZr/Si, y Ce/LaAl con CeZr/LaAl, es evidente como cambia la naturaleza de las especies reducibles con la adición de Zr. Las señales correspondientes a la reducción del Ce^{4+} máscico se desplazan a más baja temperatura, indicativo de que la adición de Zr mejora la reducibilidad de la muestra. Balducci y col. (25), indicaron que la introducción de Zr dentro de la red de CeO_2 disminuye la energía necesaria para la reducción de Ce^{4+} , y con la alta movilidad del oxígeno en la red, la difusión de oxígeno desde la masa hacia la superficie promueve la acción redox de la cupla $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Este comportamiento es ventajoso, ya que favorece la reducción de los iones Ce^{4+} a menor temperatura, lo cual permitiría mejorar las deficiencias que presentan los catalizadores tipo TWC durante el arranque en frío del automóvil. En la tabla 4 se muestra el consumo de H_2 entre los 200 y 950°C de las muestras preparadas, calculados a partir de los diagramas de TPR. El cálculo del consumo teórico de H_2 se hizo tomando en cuenta los

resultados de $\%\text{CeO}_2$ obtenidos a partir de XRF. El porcentaje de reducción de CeO_2 para las muestras de Ce/Si y Ce/LaAl es mayor al 90%, lo que indica que casi todo el cerio se encuentra como Ce^{4+} . En el caso de las muestras que poseen el óxido mixto se produce una ligera disminución en el porcentaje de reducción (entre 11 y 19%).

Actividad catalítica

En la figura 5 se muestran las curvas de conversión de metano en función de la temperatura para los distintos catalizadores, luego del tratamiento estándar de limpieza. En la tabla 5 se reportan las temperaturas para la cual se alcanza el 50% de conversión (T light off), luego de los distintos tratamientos térmicos. Pruebas realizadas a los soportes SiO_2 , $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Ce/Si no reportaron actividad catalítica. La adición de Zr modifica la actividad catalítica de las muestras, ya que para la muestra Ce/Si, de inicialmente ser inactiva, ahora reporta una T light off de 680°C . La muestra de CeZr/LaAl resultó ser la más activa, ya que se obtuvo una T light off de 635°C .

De los resultados de TPR se discutió que la adición del Zr genera cambios apreciables en la naturaleza de las especies presentes en superficie. Estos cambios pueden estar influenciados por el uso de precursores metálicos basados en cloro, promoviendo la presencia de especies oxiclорadas (21) que alteran el comportamiento redox de la ceria y las propiedades quimisorbtivas del metal (22), lo cual puede modificar significa-

Tabla 4
Consumo de H_2 ($\mu\text{molH}_2 \text{ g}^{-1}$) de las muestras

Muestra	Consumo H_2 ($\mu\text{molH}_2 \text{ g}^{-1}$)	Consumo Teórico H_2 ($\mu\text{molH}_2 \text{ g}^{-1}$)	% CeO_2 reducido
Ce/Si	472	508	93
CeZr/Si	324	441	73
Ce/LaAl	467	505	92
CeZr/La-Al	236	291	81

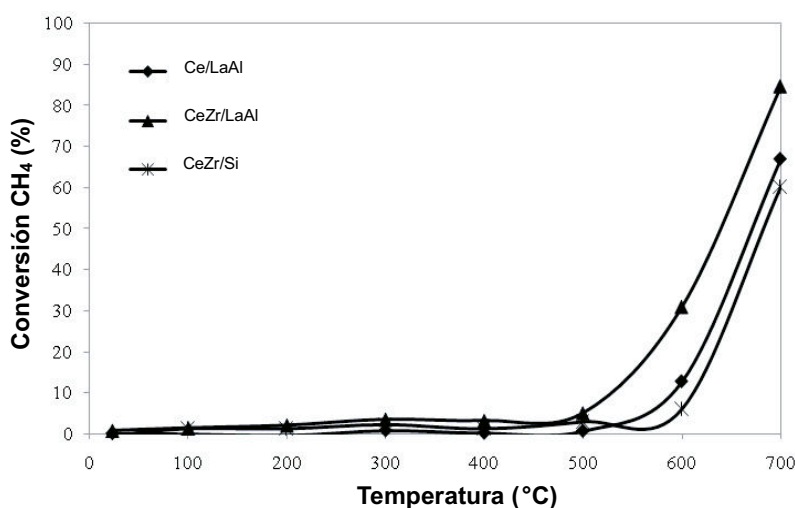


Figura 5. Curvas de %Conversión vs Temperatura correspondientes a la oxidación de metano luego del tratamiento estándar de limpieza para los soportes preparados.

Tabla 5

Temperatura de *light off* de las muestras luego de los distintos tratamientos térmicos

Catalizador	Oxidación a 550°C	Oxidación + Reducción a 500°C
Ce/Si	-	-
CeZr/Si	680	680
Ce/LaAl	670	660
CeZr/La-Al	635	630

tivamente las propiedades catalíticas. Trabajos realizados por Finol (14) sobre muestras de un óxido mixto de $Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_x/La_2O_3-Al_2O_3$, reportan *T light off* similares a los indicados en este trabajo. Cuando las muestras fueron sometidas al tratamiento de reducción en flujo de H_2 puro a 500°C por 1 h, no se reportaron cambios significativos en la actividad, lo que indica que las muestras preparadas poseen una buena resistencia bajo condiciones reductoras a temperaturas moderadas.

Los resultados obtenidos en esta investigación sugieren que las muestras de CeZr/Si y CeZr/LaAl puedan ser usadas como soportes para su uso en catalizadores tipo TWC.

Conclusiones

Los patrones de XRD demostraron la formación del óxido mixto de CeZr. En las pruebas de SEM-EDS no se observó la presencia de partículas dispersas de Ce o Zr, indicativo de una distribución uniforme de los elementos. Los resultados de TPR muestran que el óxido mixto soportado mejora la reducibilidad del óxido de cerio.

Los óxidos soportados sobre sílice presentan mejor reducibilidad que los soportados sobre alúmina modificada con lantano; sin embargo, este comportamiento no se correlaciona con las medidas de actividad catalítica.

El uso de precursores metálicos a base de cloro pudiese estar promoviendo la presencia de especies oxiclорadas de Ce que estarían afectando negativamente la capacidad adsorbtiva de las muestras. De los resultados de actividad catalítica se tiene que la adición de Zr mejora el comportamiento catalítico de las muestras, siendo el catalizador de CeZr/LaAl el más activo.

El tratamiento de reducción no afectó la actividad catalítica de las muestras, lo que indica una buena resistencia bajo ambientes reductores a temperaturas moderadas. Los resultados de TPR y actividad catalítica sugieren que los sólidos CeZr/Si y CeZr/LaAl pueden ser evaluados para su uso como soportes de catalizadores tipo TWC.

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de La Universidad del Zulia (CONDES) por el apoyo financiero prestado. Agradecemos al Instituto Zuliano de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (INZIT) por su colaboración en los pruebas de XRD y SEM.

Referencias bibliográficas

- HECK R., FARRAUTO R. *Appl Catal A: Gen* 221(1-2): 443-457. 2001.
- BURCH R., URBANO F.J. *Appl Catal A: Gen* 124(1): 121-138. 1995.
- DE GROOTE A.M., FROMENT G.F. *Appl Catal A: Gen* 138(2): 245-264. 1996.
- LUO M.F., ZHENG X.M. *Appl Catal A: Gen* 189(1): 15-21. 1999.
- FARRAUTO R., HECK R. *Catal Today* 51(3-4): 351-360. 1999.
- BERNAL S., BOTANA F., CALVINO J., CAUQUI M., CIFREDO G., JOBACHO A., PINTADO J., RODRIGUEZ-IZQUIERDO J. *J Phys Chem* 97(16): 4118-4123. 1993.
- BERNAL, S., BLANCO, G., CAUQUI, M.A., CORCHADO, M.P., LARESE, C., PINTADO, J.M. RODRÍGUEZ-IZQUIERDO, J.M. *Catal Today* 53(4): 607-612. 1999.
- HE, H., DAI, H., NG, L., KWONG, K., AU, C. *J Catal* 206(1): 1-13. 2002.
- VLAIC G., DIMONTE R., FORNASIERO P., FONDA E., KASPAR J., GRAZIANI M. *J Catal* 182(2) 378-389. 1999.
- KOZLOV A., KIM D., YEZERETS A., ANDERSEN P., KUNG H., KUNG M. *J Catal* 209(2): 417-426. 2002.
- YUE B., ZHOU R., WANG Y., ZHENG X. *Appl Catal A: Gen* 295(1): 31-39. 2005.
- DI MONTE R., FORNASIERO P., KASPAR J., RUMON P., GUBITOSA G., GRAZIANI M. *Appl Catal B: Environ* 24(3-4): 157-167. 2000.
- PIJOLAT M., PRIN M., SOUSTELLE M., TOURET O., NORTIER P. *J Chem Soc Faraday Trans* 91(21): 3941-3948. 1995.
- FINOL D. Investigación de un óxido mixto de Ce/Tb como promotor alternativo al dióxido de cerio en catalizadores tipo TWC (Tesis Doctoral). Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Orgánica. Universidad de Cádiz. Puerto Real (España), 221 pp. 1999.
- GRAHAM G., SCHMITZ P., USMEN R., MCCABE R. *Catal Lett* 17(1-2): 175-184. 1993.
- SATTERFIELD C. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. Mc Graw Hill. New York (USA). 92-93. 1980.
- VIDMAR P., FORNASIERO P., KASPAR J., GUBITOSA G., GRAZIANI M. *J Catal* 171(1): 160-168. 1997.
- TROVARELLI A. *Catal Rev Sci Eng* 38(4): 439-520. 1996.
- SASIKALA R., GUPTA N.M., KULSHRESHTHA S.K. *Catal Lett* 71(1-2): 69-73. 2001.
- DALEY R.A., CHRISTOU S.Y., EFSTATHIOU A.M., ANDERSON J.A. *Appl Catal B: Environ* 60(1-2): 117-127. 2005.
- KEPINSKI L., WOLCYRZ M. *Appl Catal A: Gen* 150(2): 197-220. 1997.

-
22. KONDARIDES D., VERYKIOS X. *J Catal* 174(1): 52-64. 1998.
 23. FINOL D., MONCADA A., MÉNDEZ J., SÁNCHEZ J., VIDAL H. *Rev Téc Ing Univ Zulia* 25(3): 149-157. 2002.
 24. FERRER V., FINOL D., RODRÍGUEZ D., DOMÍNGUEZ F., SOLANO R., ZÁRRAGA J., SÁNCHEZ J. *Catal Lett* 132(1-2): 292-298. 2009.
 25. BALDUCCI, G., KASPAR, J., FORNASIERO, P., GRAZIANI, M., SAIFUL ISLAM, M., GALE, J. *J Phys Chem B* 101(10): 1750-1753. 1997.