

Introducción General

I. Contexto

Las preocupaciones sobre el calentamiento global han estimulado el interés en fuentes de energía que puedan minimizar las emisiones de dióxido de carbono. Una alternativa implica el uso de hidrógeno como un vector de energía para su utilización en pilas de combustible (fuel cells), en particular las basadas en membranas poliméricas (PME) [1, 2, 3]. Las pilas de combustible operan sobre el principio básico de la conversión directa de energía química en energía eléctrica, evitando las etapas mecánicas y las limitaciones termodinámicas de los ciclos tradicionales de generación de energía a través de la combustión. El hidrógeno gaseoso es oxidado electroquímicamente a hidrogeniones en el ánodo, los cuales pasan a través de una membrana conductora de protones hacia el cátodo donde se combinan con el O₂ (del aire) reducido electroquímicamente produciendo agua. Los electrones fluyen a través de un circuito externo proporcionando energía. Las ventajas generales de las pilas de combustible se ven reflejadas por las siguientes características: (1) alta eficiencia de conversión de energía, (2) emisiones extremadamente bajas de contaminantes, (3) baja contaminación acústica, (4) reducción efectiva de formación de gases de efecto invernadero (CO₂) en la fuente en comparación con los dispositivos de baja eficiencia, y (5) simplicidad en el proceso para la conversión de energía química en energía eléctrica. Es evidente que a menos que la fuente de hidrógeno sea renovable, la contribución a la reducción neta de las emisiones de dióxido de carbono es moderada, y así el hecho de que una pila de combustible es más eficiente que los procesos convencionales de combustión, ha despertado el interés intensivo en la producción de hidrógeno, a partir de diversas fuentes, para pilas de combustible de membrana polimérica. Este interés se vio impulsado por la aspiración específica de generar hidrógeno a bordo de un vehículo para evitar la dificultad y el gasto del transporte de hidrógeno como gas comprimido [2, 4].

Por lo tanto, un escenario deseable prevé la producción de hidrógeno a partir de la conversión de material orgánico, en otras palabras, portadores líquidos de hidrógeno en

forma química. Tradicionalmente, las fuentes de hidrógeno han sido los hidrocarburos (petróleo o gas natural) y alcoholes, y en el futuro algunas pueden ser producidas a partir de materiales renovables como la biomasa, o del reciclaje de residuos. Por ejemplo, el etanol puede ser producido a partir de fuentes renovables de biomasa, incluyendo materiales de desecho de las industrias agropecuarias o residuos forestales, la fracción orgánica de los residuos sólidos municipales, etc. Además el sistema de bio-etanol para la producción de hidrógeno tiene la ventaja de que el dióxido de carbono producido se consume para el crecimiento de la biomasa, ofreciendo así un ciclo de carbono casi cerrado. El análisis de la eficiencia energética de un procesador de bio-etanol integrado para sistemas de pilas de combustible ha sido llevado a cabo mediante simulaciones, concluyéndose que la eficiencia lograda en estos sistemas es superior a la de los motores de combustión interna [5, 6].

En términos tecnológicos los principales desafíos surgen durante la conversión inicial de la fuente de hidrógeno en la mezcla denominada “gas de síntesis” compuesta por monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno y agua [1]. Las fuentes convencionales de hidrógeno, por ejemplo hidrocarburos y alcoholes, son convertidas en gas de síntesis por reacción con agua a temperaturas elevadas sobre catalizadores basados en níquel. Esta reacción de reformado con vapor (steam reforming) es muy intensiva energéticamente pero muy eficaz, y debido a que se lleva a cabo a temperaturas elevadas (>973 K) la mezcla de gas de síntesis es producida en concentraciones cercanas al equilibrio. Esto corresponde a una alta concentración de monóxido de carbono, así como del hidrógeno deseado.

Una purificación adicional del gas de síntesis es esencial porque el monóxido de carbono envenena el ánodo de platino de las pilas de combustible PEM por lo que son necesarios niveles de monóxido de carbono residuales típicamente por debajo de 50 ppm. En términos tecnológicos, un tren de purificación catalítico implica la presencia de dos unidades de proceso. La primera consiste en una unidad de desplazamiento de gas de agua (*water gas shift*, WGS: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) y la segunda es la unidad de oxidación

preferencial de CO en presencia de un gran exceso de hidrógeno (*preferential oxidation of CO*, CO-PROX o simplemente PROX: $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$). Típicamente, la unidad de reformado produce un H_2 que contiene aproximadamente entre el 5-10% de CO (dependiendo de las condiciones de operación y del portador de hidrógeno utilizado), este nivel se reduce al 0.5-1% a la salida del reactor de la WGS, y debe situarse por debajo de las 50 ppm a la salida del reactor de PROX [7]. La reacción de WGS está limitada por el equilibrio termodinámico y, por lo tanto, para reducir la concentración de monóxido de carbono por debajo de los niveles deseados es necesario operar a bajas temperaturas (idealmente por debajo de 423 K). De hecho, catalizadores con suficiente actividad a estas bajas temperaturas no están disponibles. Así, existe un amplio consenso en la bibliografía en considerar el desarrollo de nuevos catalizadores de WGS y PROX para mejorar los actuales generadores de hidrógeno destinados a la alimentación de las pilas de combustible PME [7, 8].

La reacción WGS es conocida desde hace mucho tiempo y los catalizadores comerciales a base de hierro o de cobre son utilizados actualmente para aplicaciones estacionarias a gran escala [9, 10]. Comercialmente, la reacción de WGS se lleva a cabo en dos etapas, a saber, la reacción de WGS a alta temperatura seguido de la WGS a baja temperatura. Dada la naturaleza exotérmica del proceso de WGS y su limitación por el equilibrio termodinámico, el desarrollo de catalizadores más activos sería necesario para que la reacción de WGS pueda llevarse a cabo en una sola etapa y de manera más eficiente en el tren de procesamiento de combustible. De este modo la unidad de WGS podría operar a más baja temperatura y al mismo tiempo reducirse el volumen y peso de la unidad.

En los últimos 17 años se ha descubierto que los catalizadores de Au soportados sobre óxidos metálicos pueden tener una actividad notablemente alta para la reacción WGS siempre que los materiales se preparen de manera apropiada [11-40]. Asimismo, los catalizadores basados en Pt han sido ensayados para la WGS, mostrando una elevada actividad a bajas temperaturas [26, 27, 37, 39].

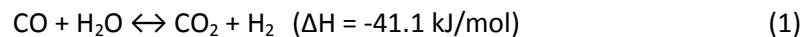
Por otro lado, son notables los trabajos relativos a la purificación de hidrógeno en los que se utilizan CeO_2 y óxidos mixtos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ como soporte. No obstante, la comparación del desempeño catalítico frente a la reacción de WGS sobre diferentes tipos de catalizadores basados en Au o Pt sobre óxidos reducibles o con propiedades redox destacables es una tarea, por lo general, infructuosa, toda vez que los ensayos se hacen bajo condiciones experimentales sumamente variables al provenir, entre otras cosas, de diferentes grupos de investigación.

Así, por su parte, existe un ardiente debate sobre la importancia relativa de diferentes mecanismos de reacción. Respecto de ello, se han propuesto dos tipos de mecanismos principales, el llamado mecanismo redox [41-43] y el mecanismo asociativo [44-46], con la postulación de que las especies superficiales formiatos, carboxilatos o carbonatos pueden ser los intermediarios claves involucrados en la etapa controlante de la velocidad de reacción [47-50]. Actualmente no se ha llegado a un consenso en la literatura sobre cuál es el mecanismo de reacción preponderante y/o cuáles son los posibles intermediarios claves para la reacción de WGS en la mayor parte de los catalizadores escrutados basados en Au y Pt. Incluso, cuando por un lado se ha sugerido que las especies carbonatos son las reactivas [48-50], por otro lado se ha sostenido que especies carbonatos o hidroxicarbonatos bloquean la reacción o son responsable de la desactivación catalítica, más aún cuando el catalizador está sometido a situaciones frecuentes de apagado/encendido (shut-down/start-up), como en el caso en las aplicaciones mencionadas previamente [43, 51]. Sin embargo, hasta donde sabemos, las formulaciones ensayadas al momento incorporan óxidos de naturaleza alcalina (e.g. $\text{M} = \text{La}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3$ [19, 42, 51, 52]) al CeO_2 , o en el mejor de los casos uno óxido anfotérico (ZrO_2 [30, 53, 54]). Entonces, es posible pensar en sistemas catalíticos Au/Ce(M)O_x , que contemplen la posibilidad de variar o sintonizar la fuerza de la interacción de superficie de los soportes con CO_2 y CO mediante la adecuada selección de M (por ejemplo, Ga_2O_3 , un óxido anfotérico) preservando (o incluso mejorando, si fuera posible) las

propiedades redox del material.

II. Generalidades sobre la reacción de WGS

La reacción de desplazamiento de gas de agua [ecuación (1)] se reportó por primera vez en 1888 [55], pero se hizo popular más adelante, como una fuente de producción de hidrógeno para el proceso de Haber en la fabricación de amoníaco:



En 1914, Bosch y Wild [56] descubrieron que los óxidos de hierro y cromo podían convertir la mezcla de vapor de agua y CO en CO₂ a 673-773 K, de acuerdo a la ecuación 1, y generar hidrógeno adicional para el proceso de Haber. A partir de entonces, el catalizador basado en hierro-cromo se utilizó para desplazar el CO a CO₂ (por la reacción de WGS) de la corriente de gas de agua producido a partir del reformado con vapor de fuentes carbonosas, logrando reducir el contenido de CO a alrededor de 2%. Dado que estos catalizadores podían funcionar sólo a altas temperaturas, estos catalizadores se denominaron catalizadores de desplazamiento de alta temperatura o High Temperature Shift catalysts (HTS). Posteriormente se desarrollaron catalizadores a base de cobre para operar a bajas temperaturas, en el rango de 473 K, y se pudieron alcanzar concentraciones de CO de 0.1 a 0.3%. Estos últimos catalizadores se conocen como catalizadores de desplazamiento de baja temperatura o Low Temperature Shift catalysts (LTS). Comercialmente, la reacción de WGS se lleva a cabo en dos etapas adiabáticas, a saber, la reacción de WGS a alta temperatura seguido de la WGS a baja temperatura, con enfriamiento entre las etapas para mantener la temperatura de entrada [57]. La reacción de WGS es reversible y la conversión está controlada por el equilibrio, no siendo afectada por la presión (no hay cambio de volumen de reactivos a productos). Además, es una reacción moderadamente exotérmica (ecuación 1) y por ende se ve favorecida termodinámicamente a bajas temperaturas. Así, cuando se opera bajo condiciones adiabáticas (típico en la industria), el aumento de la temperatura del

lecho catalítico puede inhibir la conversión de CO. Esta limitación puede, sin embargo, ser mitigada mediante el uso de dos o más lechos con eliminación de calor entre ellos. El contenido de agua tiene una fuerte influencia sobre la conversión de CO dentro del reactor. El agua que entra en el reactor WGS se puede variar mediante el control de la cantidad añadida aguas arriba en la etapa de reformado o mediante la inyección de agua antes o entre las etapas de la reacción WGS. Valores demasiado bajos de la relación vapor/gas seco pueden conducir a la desactivación del catalizador (debido al depósito de coque) mientras que valores mucho más elevados que los estequiométricamente necesarios por la ecuación (1) aumentan los costos de energía, afectando negativamente la economía del proceso.

En las últimas décadas, el surgimiento de las pilas de combustible alimentadas con H_2 para aplicaciones estacionarias y móviles ha llevado a la necesidad de desarrollar catalizadores de LTS con características especiales. Un requisito crucial para el éxito tecnológico y económico de las pilas de combustible, especialmente aquellas que operan a bajas temperaturas (como las PEM) o para aplicaciones móviles (como en automóviles, generadores de energía portátiles, entre otros), es el desarrollo de catalizadores más activos para el reformado y la reacción de WGS que aquellos usados en la industria química. Los requerimientos de los catalizadores de WGS para su aplicación en pilas de combustible son muy diferentes a los de los catalizadores tradicionales basados $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ o $Cu-ZnO$. El lecho catalítico tiene que tener volumen y peso reducido para que sea económico y que tenga suficiente durabilidad para soportar las condiciones rápidas de encendido y apagado. Además, el catalizador no debe requerir pretratamientos de reducción elaborados y controlados (como en el caso de los catalizadores basados en Cu), no deben ser pirofóricos y, por ende, deben ser tolerantes a la oxidación al exponerse al aire. Tanto los catalizadores de alta como de baja temperatura para la WGS son extremadamente pirofóricos cuando son activados (es decir, reducidos) y por lo tanto, no se puede asegurar que en contacto con el aire no se produzca alta generación de calor (runaway) o incendios. En respuesta a estas

necesidades específicas referidas a las aplicaciones mencionadas, es que se ha volcado la mirada a nivel mundial sobre catalizadores basados en metales nobles.

III. Catalizadores basados en metales nobles para la reacción de WGS

Como se mencionó anteriormente, los catalizadores de WGS para aplicaciones en pilas de combustible deben cumplir ciertos requisitos. De los muchos catalizadores que han sido estudiados, los catalizadores basados en metales preciosos (principalmente Pt, Rh, Ru, Au, y Pd) depositados sobre óxidos parcialmente reducibles (óxido de cerio, óxido de circonio, óxido de titanio, óxidos de hierro y óxidos mixtos de cerio, como el óxido de cerio-circonio) han recibido mayor atención en los últimos tiempos. Algunos ejemplos típicos son: Au/Fe₂O₃ [21, 58], Au/CeO₂ [16, 21], Au/TiO₂ [17], Ru/ZrO₂ [59], Pt/CeO₂ [21, 60-62], Pt/ZrO₂ [63], Pt/TiO₂ [64], Pt/Fe₂O₃ [65], y Pd/CeO₂ [66, 67]. Una comparación y clasificación significativa de todos los catalizadores reportados es difícil, ya que los diversos autores han preparado sus catalizadores por diversos métodos, utilizando variados precursores y han evaluado sus desempeños utilizando diferentes composiciones de alimentación de reactivos y condiciones de reacción.

En un intento de poner algo de orden a este panorama, Thinon et al. [68] examinaron 20 catalizadores metal-óxido para la reacción de WGS bajo condiciones idénticas, usando una mezcla de reacción que simula la salida de un reformador. Los catalizadores evaluados fueron aquellos basados en Pt, Au, Cu, Rh, Pd y Ru soportados sobre CeO₂, Al₂O₃, ZrO₂, Fe₂O₃ y TiO₂. Los ensayos de desempeño catalítico frente a la reacción de WGS se realizaron a 523, 573 y 623 K con una corriente de alimentación simulando condiciones de reformado típico, de la siguiente composición: 10% CO, 10% CO₂, 20% H₂O, 30% H₂ y 30% de Ar. También se efectuaron medidas adicionales a 573 K con una alimentación compuesta solo por los reactivos, 10% de CO y 20% H₂O diluidos en Ar. Los resultados se muestran en la Figura 1. Los catalizadores basados en Rh y Ru formaron

cantidades significativas de metano. Los catalizadores Pt/CeO₂/Al₂O₃ y Pt/TiO₂ fueron los más activos a temperaturas elevadas (623 K), mientras que los catalizadores de oro mostraron las mayores actividades a 523 K. En la Figura 2 se muestra a modo de ejemplo las curvas de light-off para los catalizadores soportados sobre ceria. Se puede observar que el catalizado Au/CeO₂ es el que presenta mayor actividad a 523 K. En general, los catalizadores basados en Au, presentan energías de activación inferiores respecto de los de Pt. Por ejemplo, Thinon et al. [68] reporta una energía de activación de 9 kJ/mol para el catalizador Au/CeO₂, y de 23 kJ/mol para Pt/TiO₂.

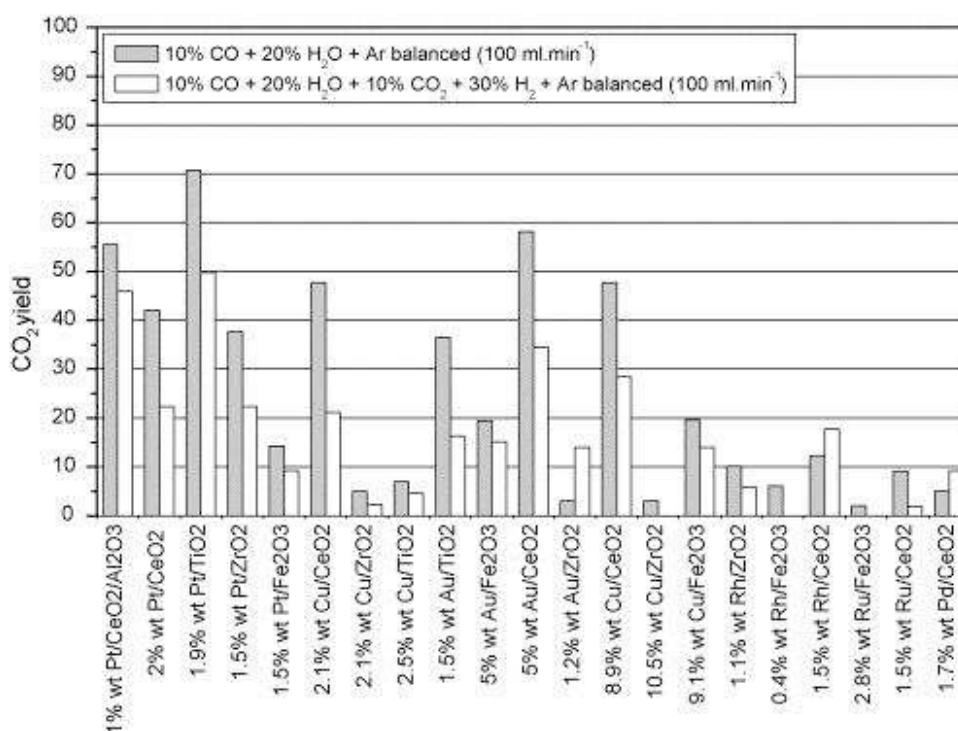


Figura 1. Rendimiento a CO₂ a 573 K para la WGS con una mezcla de reformado y una mezcla compuesta solo por los reactivos. Masa de catalizador: 100mg. [68]

Grenoble et al. [69] y Panagiotopoulou y Kondarides [70] han sugerido que los catalizadores basados en metales preciosos son bifuncionales, o sea, tanto el metal como el soporte tienen una influencia significativa en la actividad para la WGS. Panagiotopoulou y Kondarides [70] investigaron la actividad catalítica para la reacción de WGS (423-823 K, 3%CO y 10%H₂O, 100 mg de catalizador, 200 cm³/min) sobre un conjunto de catalizadores de metales nobles soportados (Pt, Rh, Ru, y Pd). Ellos encontraron que, para todas las

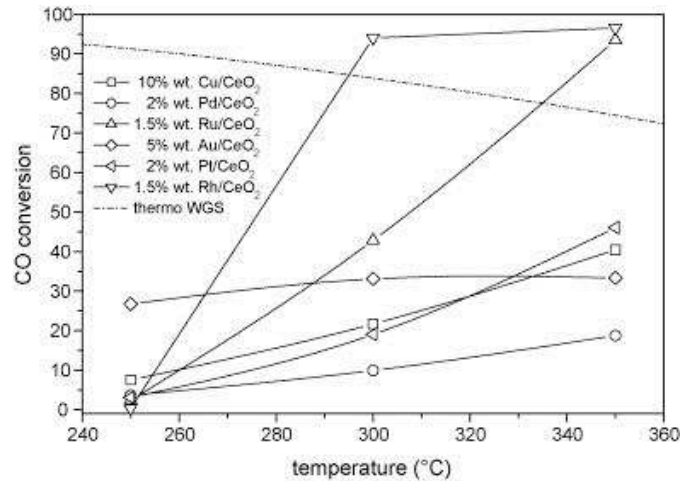


Figura 2. Conversión de CO en función de la temperatura para los diferentes metales soportado sobre CeO₂, para una mezcla compuesta por, 10%CO, 10%CO₂, 20%H₂O, 30%H₂, 30%Ar. Caudal: 100ml/min. Masa de catalizador: 100mg [68].

combinaciones de metal/soporte investigadas, el Pt es mucho más activo que Pd, mientras que Rh y Ru exhiben una actividad intermedia. Por otro lado, informaron que la *turn over frequency* (TOF) de CO no depende de la carga metálica, dispersión o tamaño de los cristalitos, pero depende fuertemente de la naturaleza del soporte. En particular, la actividad catalítica de los catalizadores de Pt y Ru, es de 1-2 órdenes de magnitud superior al estar soportado en óxidos reducibles (TiO₂, CeO₂, La₂O₃ y Y-ZrO₂) en lugar de irreducibles (Al₂O₃, MgO, SiO₂). Cuando los metales nobles se dispersaron en óxidos reducibles la energía de activación aparente (E_a) de la reacción no dependió de la naturaleza de la fase metálica, sino sólo de la naturaleza del soporte. En contraste, E_a difiere de un metal a otro cuando está soportado sobre un óxido irreducible, tales como Al₂O₃, lo que indica que opera un mecanismo de reacción diferente. Por último concluyen que la actividad del Pt/CeO₂ no depende de las características estructurales y morfológicas del soporte, en contraste con lo que se ha encontrado previamente para el catalizador Pt/TiO₂ [71]. Los resultados reportados en ese trabajo parecen indicar que la reducibilidad del soporte es una característica importante para lograr catalizadores activos para la WGS. Por lo tanto, esto hace pensar que la manipulación de las propiedades redox de los soportes y la movilidad de oxígeno superficial podría ser una forma de mejorar el funcionamiento de los catalizadores.

De aquí en adelante vamos a centrar nuestro análisis en las publicaciones referentes a los catalizadores basados en Pt y luego a los catalizadores basados en Au, ya que han mostrado el mejor desempeño para la reacción de WGS.

Catalizadores basados en platino

De los muchos catalizadores basados en metales nobles que se han estudiado para la reacción de WGS, aquellos basados en Pt han sido los más investigados. Diferentes factores han sido analizados en la bibliografía en el caso de los catalizadores de Pt: i) el efecto de las propiedades redox del soporte sobre la actividad, ii) el rol de las especies carbonato sobre la desactivación, iii) rol de la sinterización del metal en la desactivación.

Como se mencionó en la sección anterior aquellos catalizadores soportados sobre óxidos reducibles (óxido de cerio, óxido de titanio, óxidos de hierro y óxidos mixtos de cerio, como óxido de cerio-circonio) han mostrado las mejores actividades para la WGS. Entre los óxidos reducibles utilizados como soporte, el óxido de cerio se ha destacado debido a su elevada capacidad redox y movilidad de oxígeno superficial, gracias a la cupla redox reversible Ce(VI)/Ce(III) [72]. El dopaje de la ceria con cationes aliovalentes, introducidos en la red del óxido con estructura tipo fluorita, ha mostrado ser una forma eficiente de generar vacantes móviles de oxígeno en la red del material [73,74]. Por ejemplo, Panagiotopoulou et al. [60] prepararon una serie de catalizadores de platino soportado sobre óxido de cerio dopado con cationes M (M = Ca, La, Mg, Zn, Zr, Yb, Y, o Gd) empleando el método de combustión de urea-nitrato. El corrimiento de los picos de difracción del CeO₂ cuando se dopa con cationes metálicos de distinto radio iónico indica la incorporación de los mismos en la estructura de la ceria. Se ha encontrado que la actividad para la reacción de WGS medida mediante curvas de encendido (light-off, condiciones experimentales: 100-823 K; 3% CO y 10% H₂O; 75 mg de catalizador; 150 cm³/min) sobre los catalizadores de Pt/Ce-M-O depende de la naturaleza del dopante empleado, variando la reactividad en el orden

siguiente: Yb> Gd> Zr> Mg> La> CeO₂ (sin dopar)> Ca> Y> Zn, siendo el catalizador promovido con Yb un orden de magnitud más activo que el catalizador dopado con Zn a 523 K. El aumento en la actividad fue atribuido a un incremento de la reducibilidad superficial de la ceria.

Duarte de Farias y colaboradores [75] investigaron el efecto del dopaje de CeO₂ con 25%p/p de MO_x (M = Zr, Sm, o La). Luego depositaron 1%p/p de Pt sobre estos óxidos y CeO₂ puro. Los catalizadores resultantes se probaron para la reacción de WGS en una mezcla cuya composición fue 5.49% CO, 4.10% CO₂, 9.71% H₂ y 30.75% H₂O. Posteriormente, el CeO₂ se dopó con distintas cargas de ZrO₂, lo que dio lugar a otro conjunto de soportes Ce_{100-y}Zr_y (y = 25, 40, 50 y 75 %p/p). El análisis de difracción de rayos X (DRX) mostró que todos los óxidos mixtos conservaron la estructura fluorita del CeO₂, mientras que el análisis de Raman sugirió que los óxido de cerio dopados contienen más vacantes de oxígeno que el CeO₂, lo cual fue corroborado mediante análisis de reducción a temperatura programada (TPR). Sin embargo, sólo los catalizadores de la familia Pt/CeZrOx produjeron conversiones más elevadas de CO que el Pt/CeO₂ (a excepción de Pt/Ce25Zr75Ox), por lo que, en contraste con el trabajo descrito anteriormente, concluyeron que la reducibilidad del soporte no es un factor crucial para mejorar la actividad de WGS. La composición química, por otro lado, reveló ser bastante decisiva.

La titania también es un óxido reducible, sin embargo, para reducir parcialmente el TiO₂ es necesario operar a temperaturas elevadas. En un intento de sortear esta posible desventaja, González y colaboradores [76] fueron capaces de mejorar la actividad a baja temperatura de Pt/TiO₂ mediante la incorporación del óxido de cerio en el soporte. El Pt soportado sobre TiO₂ modificada con ceria mostró una mejora en la estabilidad térmica y en la reducibilidad a temperaturas menores en comparación con TiO₂ pura y una mayor actividad para la WGS en comparación con el Pt soportado sobre cualquiera de los óxidos puros. Los resultados de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y de reducción a

temperatura programada (TPR) revelaron el contacto íntimo entre Pt y entidades de cerio en el catalizador Pt/Ce-TiO₂ que facilita la reducibilidad a bajas temperaturas, mientras que las interacciones superficiales Ce-O-Ti disminuirían la sobre-reducción del TiO₂ a altas temperaturas. Por lo tanto, se sugirió que las modificaciones en la reducibilidad del soporte y en la estabilidad de las partículas metálicas de platino cuando se soportan sobre TiO₂ modificado con Ce son responsables del mejor comportamiento catalítico de esta muestra en la reacción de WGS.

Azzam y colaboradores [77] reportan la actividad, selectividad y estabilidad de catalizadores de Pt soportado en CeO₂, TiO₂, ZrO₂, óxidos mixtos de Ce-Zr, Ti-Ce y Ti-Zr (3% CO, 7.5% H₂O balanceado en N₂, 350 ml/min, 10 mg de catalizador diluido con 90 mg de cuarzo). En acuerdo con otros estudios, estos autores reportaron que el soporte tuvo una fuerte influencia sobre la velocidad de formación de hidrógeno. El orden de actividad obtenido para los catalizadores de Pt fue TiO₂ > Ti_{0.5}Ce_{0.5}O₂ > Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ~ CeO₂ > Ti_{0.8}Ce_{0.2}O₂ > Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ > Ti_{0.5}Zr_{0.5}O₂ > ZrO₂. Se puede ver que los soportes mixtos no dan como resultado directo una mejora en el desempeño catalítico. Sin embargo, basándose en los experimentos de pulsos de CO y H₂O, observaron que la capacidad redox del Pt/Ti_{0.5}Ce_{0.5}O₂ fue mucho más elevada que la de los catalizadores Pt/TiO₂ y Pt/CeO₂. En base a estos datos, los autores concluyen que el aumento de la movilidad de oxígeno y de la capacidad redox del soporte no mejoró significativamente el rendimiento del catalizador bajo las condiciones en que se estudió la reacción de WGS.

La mejora de la estabilidad en condiciones de operación es también un objetivo a alcanzar en catalizadores de WGS. Goguet y colaboradores [61] investigaron el origen de la desactivación en un catalizador de 2%Pt/CeO₂ durante la WGS reversa (RWGS). Sus experimentos consistieron en medir la actividad catalítica a 573 K (1%CO₂ + 4%H₂, 200 cm³/min, 20 mg), y luego exponer el catalizador a una corriente de CO (entre 1, 10 y 100% CO) a 673 K durante 1h. A continuación, se bajó la temperatura nuevamente hasta 573 K y se

realizó un nuevo test de actividad bajo las condiciones de RWGS. Después del segundo test de actividad, el catalizador se reoxidó a 673 K bajo una corriente de 20%O₂/Ar, o se realizó un TPO desde temperatura ambiente hasta 673 K bajo una corriente de 1%O₂/Ar, para luego medir nuevamente la actividad. Ellos concluyeron que la exposición del catalizador a cantidades crecientes de CO conducen a un aumento en los depósitos de carbono y por lo tanto a una pérdida de actividad para la reacción de WGS reversa. Se encontró una correlación entre el porcentaje de desactivación y la cantidad de carbono depositado. Los experimentos de TPO después de la exposición del catalizador a la mezcla de reacción mostraron la aparición de un pico a 533-563 K, característico de los depósitos de carbono. Este pico aumentó en intensidad con el tiempo de exposición del catalizador a la mezcla reaccionante. Estos resultados confirmaron que, durante el curso de la WGS reversa se forman depósitos de carbono y, por tanto conducen a la desactivación del catalizador de Pt/CeO₂. Además, los resultados obtenidos sugieren que el depósito de carbono se encuentra principalmente en el soporte y no sobre el platino. Este resultado indica que el soporte fue "activo" en la reacción y que la desactivación se llevó a cabo a través de la cobertura gradual del soporte. Los autores postularon que solo una cobertura muy pequeña de la superficie total del soporte condujo a la desactivación del catalizador. Este resultado indicó que la fracción del soporte implicado en la reacción es pequeña, probablemente situado junto al metal y que corresponde, a lo sumo, a un anillo de cuatro veces el radio de las partículas metálicas. Así, propusieron que, durante la reacción, una porción de la ceria cercana a las partículas de platino podría estar en un estado altamente reducido y que ésta correspondería a la parte activa del soporte.

Liu y colaboradores [78] estudiaron la desactivación de un catalizador de (1%-2%) Pt/CeO₂ durante condiciones que simulan el apagado y encendido de pilas de combustible del tipo PME utilizando una combinación de técnicas tales como infrarrojo (IR), microscopía electrónica de alta resolución (HREM), quimisorción de CO y ensayos de actividad catalítica

(3% CO, 15% CO₂, 48% H₂, 34% N₂; 26% de H₂O). Sus resultados sugieren que la formación de carbonatos que se produce sobre la superficie del catalizador como consecuencia del apagado del reformador, conduce a la desactivación del mismo. En dicho trabajo sugieren que los carbonatos originados tanto por el CO como por el CO₂ cubren no sólo la superficie de CeO₂ sino también la superficie metálica de Pt y ejercen un efecto sobre sus propiedades electrónicas y sugirieron que existe una correlación entre el contenido de carbonatos y el grado de desactivación. Informaron además que es posible regenerar el catalizador por tratamiento en aire a temperaturas superiores a 673 K y destacaron que la sinterización del Pt no parece no ser un factor que contribuye a la desactivación del catalizador en las condiciones de apagado y encendido estudiadas.

Azzam et al. estudiaron la estabilidad durante la reacción de WGS a lo largo de 20h, y midieron la actividad luego de la regeneración con O₂ a 723 K para Pt/CeO₂ y Pt/TiO₂ y Pt/ZrO₂ y Pt/Ti_{0.5}Ce_{0.5}O₂ [77]. A su vez midieron la dispersión metálica antes y después del test de estabilidad. Todos los catalizadores, excepto Pt/ZrO₂, perdieron alrededor del 40% de su actividad inicial al cabo de 20 h de reacción. El catalizador Pt/ZrO₂ fue el que mostró la mayor estabilidad, sin embargo, de todos los catalizadores estudiados fue el de menor actividad para la WGS. Sobre Pt/CeO₂ no se observó la sinterización del Pt durante el tiempo de reacción, aun así el catalizador mostró una fuerte desactivación. El tratamiento oxidativo a 723 K durante 1h permitió la recuperación casi completa (95%) de la actividad inicial del catalizador, concluyendo que la desactivación se debe a la formación de carbonatos y/o formiatos estables en la ceria. En el caso de Pt/TiO₂, se sabe que las especies carbonatos son inestables [79], y por lo tanto el TiO₂ podría tener una ventaja sobre el óxido de cerio como soporte en lo que respecta a la estabilidad del catalizador así como su actividad. Sin embargo, este catalizador de platino soportado en titanía pura se desactivó a lo largo del tiempo de reacción y su actividad no pudo ser restaurada por calentamiento en oxígeno, como fue el caso para Pt/CeO₂. La dispersión del Pt disminuyó durante la exposición a

condiciones WGS de 55 a 34% después de 20 h. Mediante la adición de Re al catalizador Pt/TiO₂, los autores lograron mejorar la estabilidad, impidiendo la sinterización del Pt. Además, la presencia de Re aumentó la actividad catalítica de Pt/TiO₂. Los resultados de XPS y TPR determinaron que parte de la Re estaba presente en forma oxidada (ReO_x). Los autores argumentaron que la presencia de ReO_x ofrecería una vía adicional de adsorción/activación del H₂O y por lo tanto este fenómeno sería el responsable de la mejor actividad observada sobre el catalizador promovido con renio.

Por otro lado, Duarte de Farias y colaboradores [75] investigaron la estabilidad de los catalizadores de Pt soportados sobre óxido de cerio dopado con Zr, Sm o La. Los ensayos de estabilidad indicaron que la desactivación se produce independientemente del dopante introducido en la estructura de la ceria y por lo tanto sugieren que la movilidad de oxígeno y la reducibilidad de los catalizadores no juega ningún papel en la mejora de la estabilidad de los mismos. La reactivación del catalizador también fue investigada por la aplicación de diferentes tratamientos térmicos destinados a la eliminación de los carbonatos superficiales. Los resultados llevaron a la conclusión de que las especies carbonatos juegan un papel menor en la desactivación de los catalizadores, lo que sugiere que existe otro factor que determina la estabilidad catalítica de estos sistemas basados en óxidos mixtos de cerio.

Para evitar la desactivación por formación de carbonatos durante la WGS, el grupo de Farrauto y colaboradores [67] realizaron un estudio del envejecimiento de un catalizador de 2%Pt/CeO₂-ZrO₂-REO (REO=óxido de tierra rara, en este caso, el catalizador contenía Nd₂O₃ o Pr₆O₁₁) con un 30% de CeO₂, donde la presencia mayoritaria de circonia en el óxido mixto podría prevenir la formación de carbonatos. Inicialmente, el desempeño de los catalizadores se midió bajo condiciones de estado estacionario, a una temperatura de 501 K durante 135h (5.92%CO, 7.4%CO₂, 31.82%H₂, 26%H₂O, 27.027 ml/g/h). A continuación, se realizaron ciclos de calentamiento y enfriamiento a 653 K y 518 K, respectivamente, manteniendo 2 h a cada temperatura, para simular las posibles variaciones de temperatura

en el reactor de WGS. El último paso consistió en simular las condiciones de encendido y apagado bajando la temperatura de operación a 343 K seguido por el calentamiento nuevamente a la temperatura de operación. Los autores observaron un envejecimiento significativo durante la operación en estado estacionario a 501 K y los ciclos de calentamiento a 653 K, sin embargo las simulaciones de encendido y apagado no condujeron a una pérdida adicional de la actividad. Si bien, la sinterización de las partículas de Pt no se prevé a temperaturas de operación de entre 501 y 653 K, las que son “bajas” en comparación con el alto punto de fusión del Pt (2318 K), los resultados de quimisorción de CO mediante espectroscopia IR y las medidas de microscopía electrónica indicaron que el envejecimiento se debe principalmente a la sinterización de las partículas de Pt. Durante las simulaciones de encendido y apagado, no se observó una pérdida de la dispersión.

Como se mencionó con anterioridad, es muy difícil hacer una comparación y clasificación significativa de todos los catalizadores evaluados, debido a la diversidad de condiciones de reacción utilizadas para evaluar la actividad y estabilidad. No obstante, de toda la bibliografía analizada se puede concluir que los catalizadores basados en Pt son activos para la reacción de WGS a temperaturas mayores a 523 K, y que los catalizadores soportados sobre óxidos reducibles son más activos que aquellos que emplean óxidos no reducibles. La manipulación de las propiedades redox de los soportes y la movilidad de oxígeno superficial ha sido utilizada como estrategia para mejorar el funcionamiento de los catalizadores, mediante la preparación de óxidos mixtos con distintas formulaciones, por ejemplo el dopaje de la ceria con cationes aliovalentes. Sin embargo, se ha mostrado que existen discrepancias entre los resultados de los distintos autores respecto al papel de la reducibilidad de los soportes como factor determinante de la actividad para la WGS. Además existe un desacuerdo en la literatura respecto al origen de la desactivación de los catalizadores de Pt, pero esto parece depender del tipo de soporte seleccionado.

Catalizadores basados en oro

Haruta y colaboradores [80,81] fueron los primeros en mostrar que los catalizadores de oro pueden ser activos para la reacción de oxidación de CO a temperatura sub-ambiente. Ellos observaron que los catalizadores de oro preparados usando el procedimiento de impregnación (IMP) convencional eran considerablemente menos activos que los catalizadores metálicos del grupo del platino preparados de una manera similar. Probablemente es por este motivo que el oro fue pasado por alto como un catalizador de oxidación por muchos investigadores [82]. El grupo de Haruta mostró que el método de preparación del catalizador es crítico a la hora de obtener catalizadores activos y que, si se utiliza el procedimiento de co-precipitación (CP), se obtienen catalizadores de alta actividad. Ellos prepararon los catalizadores de Au a partir de la adición de una solución acuosa de ácido cloroáurico y un nitrato metálico a una solución acuosa de Na_2CO_3 . Luego evaluaron una serie soportes de óxido metálico para la reacción de oxidación de CO y observaron que los mejores resultados se obtuvieron con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con una carga de oro de 5%p/p. Ese catalizador fue aún eficaz a temperaturas sub-ambiente y se observó actividad a temperaturas tan bajas como 197K. El trabajo detallado del grupo de Haruta ha conducido a una comprensión de la mejora de la actividad catalítica de los catalizadores de Au co-precipitados. Este método da como resultado una dispersión muy uniforme de pequeñas partículas de oro metálico sobre el soporte [80]. En ese trabajo, Haruta propone que durante la calcinación los componentes de Au se descomponen para dar cristalitas de Au que se mueven desde el interior del co-precipitado hacia la superficie, causando que las partículas estén fuertemente adheridas al soporte, previniendo la sinterización [80]. Los mejores resultados se obtuvieron cuando el diámetro de las partículas de oro fue menor a 5 nm [83,84]. Además, el grupo Haruta desarrolló el método de depósito-precipitación con NaOH como agente precipitante (DP NaOH) para el catalizador Au/TiO₂ [85,86]. Con una cantidad nominal de 13% en peso de Au en solución y dentro de un rango de pH entre 7 y

10, este método permite depositar hasta 3% p/p de Au mediante la formación de pequeñas partículas metálicas (tamaño medio de aproximadamente 3 nm). Cabe señalar que la cantidad de Au depositado sobre TiO₂ por DP NaOH es siempre menor que la cantidad de Au contenida en la solución, es decir, el rendimiento de la DP es inferior al 100%. En el método de DP, el precursor del metal se añade a una suspensión acuosa del soporte y, posteriormente, se precipita como un hidróxido elevando el pH. La superficie del soporte actúa como un agente de nucleación y, si se realiza adecuadamente, este método conduce a la mayor parte del precursor activo unido al soporte. El factor clave de este método de preparación es la prevención de la precipitación fuera de la superficie del soporte. El método de depósito-precipitación desarrollado por Geus et al. [87,88] utilizando urea como base precipitante, permite la adición gradual y homogénea de los hidroxilos en toda la solución, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_2 + 2\text{OH}^-$, y evita el incremento local del pH y la precipitación de hidróxido de metal en la solución.

Existe una confusión en la literatura sobre los muchos métodos de preparación y caracterización que se han utilizado, los diversos soportes, y en particular sobre los diversos y a menudo contradictorios reportes sobre la importancia de las variables experimentales [89]. A pesar del aparente estado confuso de la literatura, en el año 2000 Bond y Thompson [90], destacaron un alto grado de acuerdo en cuanto a los principales factores responsables de la actividad (o inactividad) de los catalizadores de oro evaluados para la oxidación de monóxido de carbono, a saber:

- 1) Las pequeñas partículas de oro soportadas en óxidos, con tamaños menores a 5nm, muestran actividades mucho más elevadas, obteniéndose las velocidades más altas con un tamaño de partícula de alrededor de 2 a 3 nm.
- 2) La elección del soporte es muy importante. Los óxidos de titanio, hierro y cerio recientemente han despertado gran interés [89]. Muchos otros óxidos convencionales, incluyendo la alúmina y sílice también han sido estudiados, pero generalmente son

- menos eficientes.
- 3) El método de preparación es crítico. Los métodos tradicionales, como el intercambio iónico y la impregnación, no tienen mucho éxito. El método que en particular ha sido más ampliamente utilizado es el de depósito-precipitación [91].
 - 4) El pretratamiento antes de su uso y el almacenamiento también son importantes [92,93].

Actividad y estabilidad para la reacción WGS

Andreeva y sus colaboradores fueron los primeros en utilizar los catalizadores de Au para la reacción WGS [94]. En 1995 ellos encontraron una elevada actividad catalítica para la reacción de WGS a bajas temperaturas utilizando Au/Fe₂O₃. Para ese catalizador, la conversión de CO comenzó a 393 K, siendo su actividad superior a la del catalizador de baja temperatura más conocido, es decir, el catalizador industrial CuO/ZnO/Al₂O₃, bajo las mismas condiciones (presión atmosférica, 4.88% CO en Ar; 1 cm³ lecho catalítico; velocidad espacial 4000 h⁻¹; presión parcial de vapor de agua igual a 223 Torr). Una fuerte dependencia de la actividad con la dispersión de oro y el método de preparación fue observada [11]. Al igual que en el caso de los catalizadores de Pt, los autores concluyeron que el soporte juega un papel importante en la actividad de WGS, por lo tanto, puede presumirse que el oro depositado sobre óxidos metálicos fácilmente reducibles serían activos para WGS. El siguiente orden de actividad catalítica fue establecido experimentalmente: Au/Fe₂O₃ ≈ Au/TiO₂ ≈ Au/ZrO₂ > Au/Co₃O₄ [94].

La naturaleza del soporte es de importancia decisiva para la actividad catalítica de catalizadores de oro. Hay evidencias de que la actividad de catalizadores de oro depende de la interacción específica entre las partículas de oro y el soporte. Tanto la naturaleza como la estructura del soporte definen la actividad y la estabilidad de los catalizadores de oro. Este aspecto fue revelado en un trabajo de Rodríguez et al. donde estudiaron superficies monocristalinas modelo bien definidas para el estudio de la cinética y el mecanismo de la

reacción WGS [95]. Ellos mostraron que la superficie Au(111) no es activa para la WGS, sin embargo los cálculos teóricos sugirieron que el Au sería un excelente catalizador para la WGS si se lo asiste con la disociación del agua. Rodríguez y colaboradores demuestran que esto se logra mediante el crecimiento del óxido de cerio sobre la superficie Au(111). El catalizador “invertido” $\text{CeO}_x/\text{Au}(111)$ mostró muy buena actividad para la WGS [96]. Esto fue atribuido a que en los catalizadores invertidos óxido/metal, la participación del óxido en la reacción catalítica aumenta debido a que los reactivos pueden interactuar con los sitios defectuosos de las nanopartículas de óxido, sitios metálicos del soporte, o la interface metal-óxido.

Andreeva y colaboradores estudiaron el efecto de la estructura del soporte en la actividad para la WGS. Ellos prepararon catalizadores de oro sobre óxido de circonio y de zinc amorfo y los sistemas de mezcla de óxidos de $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Estos autores encontraron que la actividad para la WGS de los catalizadores de oro soportado en óxido de hierro, titanio y circonio bien cristalizados fue mayor en comparación a la de las muestras que emplearon soportes amorfos [15]. Los datos obtenidos mostraron una relación entre la naturaleza del soporte, su estructura y su influencia en la dispersión de oro.

Haruta y colaboradores estudiaron la reacción de WGS sobre Au/TiO_2 preparado por CP, DP e IMP [12]. A su vez prepararon Au soportado sobre óxido de hierro, aluminio y zinc mediante CP, y los resultados de actividad se compararon con los de un catalizador comercial de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ (1%CO + 2% H_2O , velocidad espacial $12600 \text{ mlh}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 0.1 MPa). Para el cálculo del TOF a partir de los átomos metálicos expuesto, se obtuvieron los tamaños de partícula mediante DRX utilizando la ecuación de Scherrer, y mediante TEM se determinó que las partículas eran hemisféricas. De todos los catalizadores estudiados, la velocidad de reacción más elevada fue encontrada para el Au/TiO_2 preparado por DP. Esta fue 4 veces más elevada que la del catalizador $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, mientras que el $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ preparado por CP fue la mitad de activo que el catalizador comercial.

Andreeva et al. sugirieron que debido a su alta capacidad de almacenamiento de oxígeno, el óxido de cerio actúa como un soporte activo para la WGS [16]. El depósito de oro sobre óxido de cerio no sólo conduce a una actividad hacia WGS elevada, sino que por primera vez se registró una elevada estabilidad durante un largo tiempo de reacción para estos catalizadores. Una muestra con 3% p/p Au mostró una mayor actividad y la estabilidad en comparación con muestras con 1% y 5% p/p. Por lo tanto, se concluye que existe una relación óptima entre el número de centros activos de oro y la superficie libre de óxido de cerio, que proporciona una fuente de oxígeno del soporte.

El grupo de Haruta comparó la actividad para la WGS sobre un catalizador de Au/CeO₂ con la de Pt/CeO₂, Au/TiO₂, y Cu/ZnO/Al₂O₃ mediante mediciones de reacción a temperatura programada (TPRe) de una mezcla de gas de reacción compuesto por 1.3%CO + 0.5%CO₂ + 5.7%H₂ + 3.1%H₂O + 89.4%He [35]. El catalizador de Au(4,0%p/p)/CeO₂ fue el más activo, donde la conversión de CO fue cercana a la del equilibrio a temperaturas inferiores a 523 K. Al calentar el catalizador de Au/CeO₂ pre-oxidado en la mezcla de reacción el CO e H₂ se consumieron para reducir la superficie de la ceria, lo cual fue atribuido a una activación del Au/CeO₂ bajo la mezcla de reacción. A partir de aquí, los autores proponen que las superficies resultantes de óxido de cerio reducidas pueden jugar un papel importante para obtener alta actividad a bajas temperaturas para la reacción WGS, junto con las pequeñas partículas de Au.

Al igual que en el caso de los catalizadores basados en Pt, la incorporación a la ceria de cationes aliovalentes, ha sido utilizado como estrategia para generar vacantes móviles de oxígeno en la red del material, de manera de mejorar el desempeño de los catalizadores de Au soportados en la WGS.

Andreeva y colaboradores estudiaron distintas formulaciones de óxido de cerio dopado con otros cationes metálicos. Demostraron que la adición de alúmina conduce a una formación de vacantes de oxígeno más profunda, detectadas por Raman y TPR [40,97]. Sin

embargo, estos autores informaron que los catalizadores de Au/ceria-alúmina preparados mediante CP tienen una menor actividad para la WGS en comparación con la ceria pura. Esto fue atribuido a una menor eficiencia por parte del agua, a las temperaturas de los ensayos de reacción, para reoxidar la superficie del catalizador soportado sobre ceria-alúmina.

En otro trabajo, Andreeva et al. estudiaron catalizadores de Au soportados sobre ceria dopada con diferentes cationes metálicos de tierras raras (RE: La, Sm, Gd, Yb, Y) [98] y mostraron que los catalizadores soportados en ceria dopada con Yb o Sm exhibían las actividades más elevadas para la reacción de WGS. Sin embargo, no encontraron ninguna correlación entre la reducibilidad del soporte y la actividad hacia la WGS.

El grupo de Flytzani-Stephanopoulos ha estudiado los catalizadores de Au soportados sobre ceria, y ceria dopada con La y Gd [99]. Luego de la preparación, ellos realizaron un lixiviado del Au con NaCN, eliminando un 90% del oro presente en las muestras. El Au remanente en los catalizadores lixiviados aparentemente está unido a la estructura de la ceria como especies Au-O-Ce. La actividad para la reacción de WGS fue similar sobre las muestras matrices que sobre las lixiviadas. A su vez esos catalizadores lixiviados mostraron ser estables para la reacción de WGS ya que los iones de Au se encontrarían estabilizados en la estructura de la ceria.

De hecho, la dificultad de preparar catalizadores de oro altamente activos se ve reflejada en el problema de mantener esta actividad y la estabilidad de estos catalizadores es sumamente importante para las aplicaciones comerciales. Es probable que la interacción íntima entre el oro y el soporte sea crucial para la actividad de WGS y la pérdida de esta interacción en alguna etapa de la preparación/activación o durante el proceso, es esencialmente irreversible.

Como ya se mencionó para los catalizadores de Pt, los motivos sugeridos de la desactivación fueron, en muchos casos, asociados al soporte. Para los catalizadores soportados en óxido de cerio, algunos autores afirman que la formación de carbonatos en la

superficie de la ceria fue el motivo principal de la desactivación. En el caso del Pt/TiO₂, la sinterización del Pt fue uno de los motivos propuestos. Además la sobre-reducción de los soportes y sinterización de las partículas de la ceria, son otras propuestas encontradas en la literatura.

Dos aspectos distintos sobre la estabilidad de los catalizadores de oro soportado se deben considerar. En primer lugar, la pérdida de actividad bajo las condiciones de reacción WGS. En segundo lugar, la pérdida de actividad debido a cambios en la naturaleza de la forma del oro.

Como se mencionara anteriormente, el origen de la desactivación ha sido discutido por varios autores. Aparte de la natural desactivación producida por sinterización de la fase metálica sobre diversos soportes, en el caso de Au/ceria, se ha propuesto la pérdida de actividad debida a la formación de especies de carbonato [100, 101]. No obstante, Fu et al. [34] concluyeron que cualquier pérdida de actividad (para los catalizadores ensayados en ausencia de CO₂) no era debido a la sinterización del oro, sino que podría originarse en una disminución del área superficial del óxido de cerio. Por otro lado, estos últimos autores no observaron decrecimiento de la actividad cuando el CO₂ se incluye en la mezcla de reacción. Sin embargo, bajo esas condiciones, es posible que el CO₂ sature la superficie y no pueda ocurrir desactivación adicional: una alta concentración de CO₂ podría inhibir la adsorción disociativa del H₂O y, por lo tanto, una baja concentración superficial de OH no sería suficiente para causar la reconstrucción de la superficie de ceria y la destrucción concomitante del contacto íntimo entre el oro y el soporte. Por otro lado, una relación H₂O/CO₂ alta podría dar lugar a una superficie de óxido totalmente hidroxilada, con pérdida rápida del contacto entre el oro y el soporte. Sobre esta base, es posible que la pobre estabilidad a largo plazo de los catalizadores de oro para la reacción de WGS sea en realidad una consecuencia de las condiciones en que se lleva a cabo la propia reacción, es decir una alta concentración de agua (para favorecer el desplazamiento del equilibrio termodinámico)

sería el componente que causa la destrucción de la interacción oro/soporte.

Tibiletti et al. [30] utilizaron experimentos de EXAFS in situ para mostrar que la desactivación no se puede asignar a la sinterización del Au sino que sugieren, en su lugar, que la pérdida de actividad observada al calentar un catalizador de Au/ceria a temperaturas elevadas, se debe a la pérdida del oro re-oxidable con el tiempo en funcionamiento. Si bien el Au se encuentra reducido bajo condiciones de reacción, es posible re-oxidar una parte del mismo. Los cálculos de DFT indican que las partículas de Au están ancladas a la superficie vía átomos de Au embebidos en la estructura de la ceria, en interacción fuerte con el soporte. Los autores sugieren que al re-oxidarse el soporte, se estabiliza el Au catiónico en la estructura de la ceria. Solo es posible una re-oxidación parcial del Au, debido a que la mayoría de los átomos de Au no están en contacto con el soporte. Ellos postulan que el oro estabilizado en la matriz de la ceria se desprende durante el calentamiento a temperaturas elevadas, y que las nanopartículas de oro ya no aparecen ancladas a través de un átomo adsorbido de oro catiónico. Esto implica que el contacto íntimo con la superficie, que controla las propiedades redox del soporte y adsorbentes del oro, disminuye y la actividad de la WGS a bajas temperaturas se pierde.

Goguet y colaboradores investigaron la desactivación de un catalizador de Au/CeZrO₄ activo para la WGS a bajas temperaturas inferiores a 473 K. Mediante un estudio experimental y teórico, los autores proponen que las partículas de oro son desancladas del soporte por hidrólisis por debajo de 523 K o térmicamente por encima de dicha temperatura, disminuyendo así la interacción metal soporte [102].

En su revisión, Burch analiza los trabajos de varios autores que han reportado resultados para catalizadores muy activos y estables [103]. Por ejemplo, Fu et al. [34] no encontraron cambios significativos en la actividad después de 120 h en funcionamiento a 573 K bajo una mezcla de gas completa (7% CO, 11% CO₂, 38% H₂O, 40% H₂) de un catalizador (0.44%) Au soportado sobre ceria dopada con La, donde la mayoría del Au fue

eliminado mediante lixiviación. Sin embargo, Burch señala que el catalizador ensayado ya tenía una actividad inicial baja y que, además, la temperatura del ensayo era lo suficientemente alta como para liberar la superficie del catalizador, al menos parcialmente, de formiatos y carbonatos. Por otro lado, Kim y Thompson [33] han publicado resultados para un catalizador de 5%Au/CeO₂ muy activo para la WGS (la velocidad de reacción inicial fue 4 veces superior a la del catalizador Cu-Zn-Al), y encontraron que la actividad a 313 K disminuye con el tiempo de reacción, aunque la pérdida de actividad de un 50% aún corresponde a un catalizador muy activo. Los autores observaron que su catalizador Au/CeO₂ producía idénticas trazas de actividad-desactivación ya sea si el mismo era pretratado bajo una corriente de 20%H₂ o 20%CO a 513 K durante 6h. Sin embargo, cuando ese catalizador se pretrató con una mezcla de 20%H₂ + 20%CO, la actividad inicial ya era marcadamente inferior a cualquiera de los valores observados con cualquiera de los pretratamientos previos utilizando dichos gases en forma individual. La caracterización por XPS y espectroscopia IR sugiere que la notoria pérdida de actividad causada por el pretratamiento con la mezcla binaria se debía principalmente al bloqueo de los sitios activos por la formación de especies carbonatos y/o formiatos. Esta desactivación pudo ser revertida por calcinación bajo flujo de aire a 673 K.

En resumen, los catalizadores basados en nanopartículas de oro soportadas sobre óxidos reducibles, en particular en ceria y ceria modificada, han mostrado las mayores actividades hacia la reacción de WGS a baja temperatura. La desactivación del catalizador parece ser el mayor problema en estos sistemas. Es posible que varios mecanismos de desactivación operen en paralelo. A temperaturas más altas, la sinterización del soporte y/o el oro podrían ser importantes, como sería la pérdida irreversible del contacto íntimo requerido entre los pequeños agregados de oro y la superficie del óxido soporte (por ejemplo, ceria u óxidos mixtos de ceria). A temperaturas intermedias, la fuerte adsorción de CO₂ para dar carbonatos podría bloquear los sitios activos y conducir a una desactivación

lenta, y parcialmente reversible. A bajas temperaturas en una atmósfera húmeda que contiene dióxido de carbono, una cierta pérdida irreversible de la superficie del soporte podría ser responsable de la pérdida irreversible de la actividad, como fuera observado en experimentos de simulación de apagado/encendido. Con respecto a la pérdida de la interacción metal/soporte, presuntamente acelerada por la presencia de agua, parece ser que los catalizadores de Pt son más resistentes a la sinterización que los de Au, aunque son menos activos que los últimos.

Naturaleza de los sitios activos

Como se describió con anterioridad, cuando las partículas de Au son soportadas de manera adecuada sobre un óxido, se obtienen catalizadores muy activos para la reacción de WGS. Es entonces relevante indagar sobre las posibles causas, que puedan estar o no asociadas a los tamaños de los agregados de Au. Para ello es necesario considerar si esto se debe a que el Au se encuentra en su forma activa, o porque se activa el soporte, o nuevos sitios son formados en la interfaz metal/soporte.

Estudios recientes indican que es poco probable que el oro iónico esté presente bajo las condiciones reductoras de la reacción WGS durante estado estacionario [104]. Las técnicas EXAFS y XANES pueden, en principio, proporcionar información in situ precisa sobre la estructura y estado de oxidación de catalizadores de oro bajo condiciones de reacción. Varias publicaciones recientes han demostrado el poder de estas técnicas y han comenzado a proporcionar evidencia definitiva de la verdadera naturaleza de los sitios activos bajo condiciones de reacción. Las técnicas de DRX in situ resuelto en el tiempo y espectroscopias de absorción de rayos X (XAS) fueron utilizados por Rodríguez et al. [104] para monitorear el comportamiento de una serie de catalizadores de Au/CeO₂, donde el contenido de Au se varió entre 0.5-5%p/p, durante la reacción de WGS. Por encima de 523 K, observaron la transformación completa de AuO_x a Au⁰, presentando el catalizador una elevada actividad

catalítica. Además, los resultados de XPS colectados en una cámara de ultra alto vacío (UHV) de la muestra Au/CeO₂(111) previamente expuesta a 20 Torr de CO y 10 Torr de H₂O por 5 min a 623 K, mostraron que el catalizador solo contiene Au⁰. Así, se sugirió que los sitios activos de catalizadores de Au/CeO₂ involucran nanopartículas de oro reducido en contacto con vacancias de O en el óxido de cerio.

Tibiletti y colaboradores [30] expusieron catalizadores de oro a varias mezclas de gases, incluyendo una mezcla de WGS completa que comprende 2% CO, 2.5%CO₂, 7.5% H₂O y 8.1% H₂ y simultáneamente midieron espectros de absorción de rayos X. Los resultados de EXAFS y XANES in situ mostraron que la reducción total del oro (dentro de los límites de sensibilidad de la técnica) se produjo durante el período de calentamiento en esta mezcla a la temperatura más baja de reacción. La reducción fue completa a 373 K y no se produjeron cambios en el estado de oxidación o la estructura del oro bajo condiciones de reacción hasta 623 K. La exposición de los catalizadores utilizados a oxígeno mostró que aproximadamente el 15% del oro podría ser re-oxidado. Como se mencionó en la sección anterior, los autores sugieren que solo es posible la re-oxidación de los átomos de Au que se encuentran en contacto con el soporte y que al re-oxidarse el soporte, se estabiliza el Au catiónico en la estructura de la ceria. Esto es consistente con un modelo en el que las vacantes de oxígeno en el perímetro de los pequeños agregados de oro metálicos son lábiles.

Fu et al. [23] reportaron que el efecto clave del oro es debilitar sustancialmente el enlace del oxígeno superficial del óxido de cerio, disminuyendo la temperatura de reducción por varios cientos de grados. Experimentos complementarios de TPR con H₂ (TPR-H₂) realizados por Fu y colaboradores [19] han demostrado que el oro se reduce a aproximadamente 323 K y el óxido de cerio empieza a reducirse a aproximadamente 373 K. El punto más significativo de estos resultados de TPR-H₂ es que consistentemente muestran que en presencia de hidrógeno, es decir, componente típico en la mezcla de reacción de la WGS, un catalizador de oro debidamente preparado se reduce a una temperatura muy por

debajo del punto en el cual se produce una actividad medible para la WGS. Puesto que la composición a la entrada de un reactor de WGS de baja temperatura puede tener más de 30% de hidrógeno esto sugiere que bajo condiciones de reacción, tanto el oro y la superficie del óxido de cerio pueden estar en un estado altamente reducido.

Fu et al. [19] han investigado además el estado de oxidación del oro en muestras frescas y lixiviadas de oro/ceria. El lixiviado elimina todo el oro metálico detectable y la característica común de los catalizadores es entonces la existencia de oro iónico (oro catiónico: Au^{+1} y Au^{+3}). Se estimó que la contribución de las especies cerivalentes era sólo del 14% y la fase activa fue descrita como una fase de Au-O-Ce. Nótese, sin embargo, que los autores advierten que el Au catiónico observado en las muestras podría ser debido al método de preparación (calcinación aire a 673 K), y que bajo condiciones reductoras (como las existentes durante la reacción de WGS) el Au cerivalente podría ser predominante.

El rol de las especies Au^{3+} y Au^0 en la reacción de WGS a bajas temperaturas sobre Au/ CeO_2 fue estudiado también por Karpenko et al. [105], comparando el comportamiento reactivo de un catalizador lixiviado con cianuro con el del catalizador no-lixiviado. Las medidas de XPS y TEM, mostraron que la lixiviación del cianuro quitó todo el Au excepto las especies Au^{+3} , y que esto se vio reflejado en una disminución pronunciada de la actividad del catalizador lixiviado respecto del no tratado. Los espectros de XPS colectados luego de 60 min de reacción (1kPa CO, 2kPa H_2O) sobre las muestra lixiviadas mostraron que aproximadamente el 75% de las especie de Au exhiben carácter metálico. Concluyeron que primordialmente las especies Au^0 , incluyendo pequeños agregados o nanopartículas metálicas, contribuyen a la actividad WGS, siendo despreciable el aporte de oro catiónico.

En un intento para obtener información sobre la reactividad de las nanopartículas de oro soportadas Janssens et al. [106] aplicaron cálculos teóricos (DFT), estudios de adsorción de CO y oxígeno en superficies monocristalinas y mediciones de actividad para la WGS sobre partículas de Au soportadas. Ellos correlacionaron la creciente actividad de los catalizadores

de Au soportado con la disminución del tamaño de partículas de Au, a partir de un incremento del número de átomos de Au de baja coordinación presentes en las partículas pequeñas. Los cálculos de DFT indican que la adsorción de CO y oxígeno en las superficies densamente pobladas (que expongan átomos de Au con números de coordinación altos, por ej. 8) es generalmente difícil o termodinámicamente imposible. Por otro lado, la adsorción se favoreció sobre átomos de Au con bajo número de coordinación. Entre tales átomos, aquellos situados en las esquinas de los cristalitas de Au (y, por lo tanto, con los números más bajos de coordinación) fueron los más reactivos. Estos autores consideraron que durante la síntesis de los diversos catalizadores de Au, las propiedades de la superficie del soporte (es decir, la calidad y el número de sitios de nucleación), influyen en el tamaño, la dispersión y la morfología de las nanopartículas, y, con ello, la concentración de sitios activos, de baja coordinación. Además, durante el funcionamiento catalítico, la energía interface metal/soporte, que está influenciada en gran medida por el soporte, cumple un rol significativo sobre la estabilidad de las partículas. Una interfaz de elevada energía (metal/soporte), probablemente puede retardar la sinterización de las nanopartículas de oro.

El grupo de Ribeiro determinó la dependencia de la velocidad de reacción de WGS por mol de Au con el tamaño de partícula de Au para catalizadores de Au/Al₂O₃ y Au/TiO₂ [107]. A partir de sus resultados sugirieron que los sitios de baja coordinación en el perímetro y los sitios esquinas de las partículas de Au son los sitios activos dominantes en la reacción de WGS. Ribeiro y colaboradores mostraron que los sitios Au en esquinas son 3 y 7 veces más activos que los sitios perimetrales de la partícula de Au, para Au/Al₂O₃ y Au/TiO₂ respectivamente [107]. Mediante FT-IR en modo operando determinaron que los sitios activos del Au son de naturaleza metálica. Ellos concluyen que los sitios activos son una consecuencia de la geometría cuboctaédrica truncada de las nanopartículas de Au. Por lo tanto, sugirieron que para mejorar aún más la actividad catalítica de los catalizadores de Au,

nuevas formas de nanopartículas de Au que posean sitios con número de coordinación menor a 4, deben ser exploradas.

Estudios de transiente isotópico mediante IR (^{13}CO – ^{12}CO) sobre un catalizador Au/TiO₂ con un tamaño de partícula metálica promedio de 3nm, realizados por Ribeiro y colaboradores [108], mostraron que menos del 3% de los átomos superficiales totales en las nanopartículas de Au son responsables de la actividad catalítica hacia la WGS. Los espectros de IR durante el transiente isotópico mostraron que las especies de CO adsorbido en Au⁰ están involucradas en el camino de reacción, mientras que las especies carbonatos y formiatos superficiales se comportan como espectadores. Basados en estos resultados, nuevamente concluyen que los sitios activos dominantes están situados en las esquinas de las nanopartículas de Au.

En resumen, hay numerosas propuestas en la literatura respecto de cual/es es/son el/los sitio/s activo/s para la reacción de WGS sobre los catalizadores de Au, lo que depende incluso de las condiciones operativas. Entre ellos se encuentra las partículas de Au metálicas, átomos de Au con bajo índice de coordinación, ubicados en las esquinas, o en el perímetro de la partícula metálica, o en la interface metal/soporte. Aunque también se ha propuesto que las partículas de Au cargadas positivamente podrían ser los sitios activos para la reacción de WGS, esta opción hoy en día goza de menos consenso.

IV. Soportes basados en óxido de cerio

El óxido de cerio ha sido ampliamente investigado para muchas aplicaciones diferentes, en una gran variedad de campos: el CeO₂ está incluido en los materiales utilizados en los procesos para las celdas combustibles, y entre los componentes activos de los catalizadores de tres vías (TWC) para propósitos ambientales y como catalizadores en numerosos procesos industriales económica y tecnológicamente importantes. Su uso en el campo de la catálisis se basa en su superior estabilidad química y física, la alta movilidad de

oxígeno y altas concentraciones de vacantes de oxígeno. La posibilidad de cambiar reversiblemente con facilidad entre los estados reducido y oxidado ($\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$) permite la adición y la eliminación reversible de O_2 de la ceria. Por lo tanto se ha propuesto que este óxido puede catalizar las reacciones de oxidación a través de un mecanismo del tipo Mars-van Krevelen debido a su capacidad de liberar fácilmente los iones oxígeno de su red con el propósito de oxidar un reactivo, los que luego son repuestos por la disociación de oxígeno molecular [89]. Para los catalizadores de oro soportados sobre óxido de cerio, se ha propuesto que un mecanismo de este tipo puede ocurrir durante la reacción de WGS, donde en este caso las vacancias son repuestas por del agua.

El dopaje de la ceria con cationes aliovalentes, introducidos en la red del óxido con estructura tipo fluorita por diversas técnicas, ha mostrado ser una forma no solo eficiente, sino versátil, de generar vacantes móviles de oxígeno en la red del material, además de influir positivamente en características tales como la estabilidad térmica y el área superficial con respecto al CeO_2 sin dopar. Entre los cationes más empleados para dicho fin se encuentran metales de transición tales como el itrio y el zirconio, y metales de la serie de las tierras raras, tales como Tb, Gd, Pr, Sm, Nd y Eu. Como se ha mostrado en las secciones anteriores, se ha preparado una gran variedad de formulaciones de óxidos de cerio dopados para ser utilizados como soportes para catalizadores de Au y Pt para la reacción de WGS.

Auroux y colaboradores investigaron la incorporación de los óxidos del grupo III (B_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3) a la CeO_2 , con la intención de mejorar las propiedades catalíticas de los materiales obtenidos [109]. Los materiales mixtos se prepararon en un amplio rango de concentraciones mediante el método de coprecipitación. Los patrones de DRX de los diversos óxidos mixtos investigados en ese trabajo mostraron sólo la presencia de la estructura de la fluorita de CeO_2 . Por otro lado, los espectros de Raman mostraron un pico a 600cm^{-1} asociado a vacancias de oxígeno, el que fue más pronunciado en el caso de los óxidos mixtos de Ce-Ga y Ce-In [109]. Además, estos autores investigaron las propiedades

ácido-base de estos materiales, mediante adsorción de moléculas sonda (SO_2 y NH_3) y posterior medición por XPS de las zonas N(1s) y S(2p) y de la concentración superficial elemental [Al(2p), O(1s), Ce(3d5/2), B(1s), Ga(2p3/2)] y por métodos calorimétricos. La basicidad de la muestra boria-ceria disminuyó marcadamente en comparación con la ceria pura, mientras que para la alúmina-ceria disminuyó ligeramente. En el caso de la galia-ceria (6 y 16%p/p de Ga) e india-ceria (6, 8 y 14%p/p de In), la basicidad es similar o ligeramente mayor. De las cantidades de SO_2 adsorbidas irreversiblemente, y de los cocientes S/Ce obtenidos por XPS, los autores deducen que la adición de galio e indio crea algunos sitios básicos adicionales en la superficie de la ceria. Resultados similares se obtuvieron para las muestras preparadas mediante el método de sol-gel [110]. La información general sobre óxidos mixtos de Ce-Ga puede considerarse más bien escasa [109, 110].

Por otro lado, en nuestro grupo de investigación se ha trabajado en la caracterización fisicoquímica de polimorfos de óxidos de galio [111, 112]. Como se ha mencionado en las secciones anteriores, un problema reportado en la bibliografía sobre los catalizadores basados en ceria para la reacción de WGS, es la desactivación atribuida en varias oportunidades a la presencia de carbonatos fuertemente adsorbidos en la superficie de la ceria. Los estudios FTIR de adsorción de CO_2 sobre polimorfos de galia mostraron la formación de especies carbonato que poseen una baja estabilidad: la mayoría de ellos se eliminan fácilmente mediante simple desgasificación a temperatura ambiente [112]. Por otra parte, el óxido de galio es capaz de quimisorber disociativamente hidrógeno a temperaturas superiores a 523K produciendo especies superficiales $\text{Ga}^{\delta+}\text{-H}$ [111]. Se encontró también que las especies $\text{Ga}^{\delta+}\text{-H}$ son capaces de reducir gradualmente el CO_2 adsorbido como carbonatos a formiatos hasta llegar a especies metoxi [113]. Por lo tanto, el dopaje de la ceria con Ga parece ser una alternativa prometedora para modificar las propiedades redox y ácido-base del CeO_2 puro.

Estudios preliminares de preparación y caracterización de los óxidos mixtos de Ce-

Ga, han sido desarrollados en nuestro grupo [114]. Las diferentes técnicas de caracterización sugirieron una incorporación cuantitativa del catión aliovalente en la estructura de la ceria: (i) el desplazamiento del pico de difracción (111) cercano a 28° , (ii) la presencia de vacantes de oxígeno reveladas por los resultados de espectroscopia Raman, y (iii) la señal de infrarrojo $\nu(\text{Ga-H})$, que sufrió un corrimiento de aproximadamente 100 cm^{-1} hacia menores números de onda. Sin embargo, la preparación y caracterización de óxidos mixtos de Ce-Ga con distintas composiciones indicó que el límite de solubilidad de estos óxidos es cercana a 25% mol/mol de Ga [115]. Las propiedades ácido-base y redox de los óxidos mixtos de cerio-galio se estudiaron mediante quimisorción de CO_2 y CO , y TPR- H_2 y TPR- CO [114, 115]. La cantidad de especies carbonatos superficiales registradas durante la quimisorción de CO y CO_2 , disminuyó claramente luego del dopaje del CeO_2 con Ga^{3+} . La desorción térmica mostró además que la estabilidad de estos (bi)carbonatos es más baja en el sistema ceria-galio en comparación con el óxido de cerio puro. Los resultados de TPR- H_2 y TPR- CO dieron a conocer que el comportamiento redox fue mejorado notablemente en los materiales de óxido de cerio dopados con galia en comparación con el óxido de cerio puro.

Así, la formación de especies carbonato más lábiles y la reducibilidad mejorada con respecto a la ceria pura indican que el sistema Ce-Ga-O podría ser un soporte apropiado para catalizadores aplicados a la purificación de hidrógeno mediante la reacción de WGS de baja temperatura y la oxidación preferencial de CO . Sin embargo, una caracterización más exhaustiva que la realizada sobre tales óxidos es de vital importancia, en particular, que permita explicar la mejora lograda en la reducibilidad.

V. Mecanismos de reacción

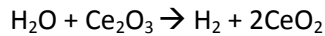
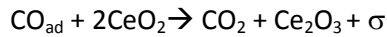
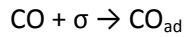
La reacción WGS implica la eliminación de un átomo de oxígeno de la molécula H_2O para liberar H_2 y la adición del oxígeno al CO para formar CO_2 . La disociación del H_2O puede ocurrir en el metal, el soporte o ambos. De manera similar, el CO puede reaccionar con

especies que contienen oxígeno (H_2O , OH u O), ya sea de la fase gaseosa, adsorbida o de la red superficial del soporte. El mecanismo de reacción de los catalizadores de oro puede ser diferente que el de los catalizadores de platino debido a la menor energía de adsorción de CO en las nanopartículas de Au . El estudio del mecanismo de esta reacción sobre los catalizadores basados en metales nobles, resulta de importancia para diseñar nuevos catalizadores más activos y estables para la reacción de WGS.

Mucha información ha sido publicada y debatida sobre los posibles mecanismos para la reacción de WGS a baja temperatura sobre catalizadores de metales nobles soportados. Más concretamente se han propuesto dos tipos principales de mecanismo, el llamado mecanismo redox [41-43] y el mecanismo asociativo [44-46], con la posibilidad de que las especies formiatos, carbonatos o carboxilatos superficiales podrían ser intermediarios claves implicados en la etapa limitante de la velocidad de reacción [48-50]. El análisis cuidadoso de la evidencia experimental relevante muestra que los dos mecanismos tienen algo de mérito, y que no hay razones obvias por las que cada uno no sea válido en las condiciones utilizadas para las medidas experimentales. Hay que tener en cuenta que la información mecanística depende fuertemente de la elección de condiciones experimentales. Así, el mecanismo redox se ha propuesto como el dominante a las temperaturas más altas, con la implicancia de que el mecanismo asociativo es el que prevalece a bajas temperaturas.

Mecanismo Redox

A pesar de que existe un cierto consenso de que el mecanismo redox prevalece sobre los catalizadores de hierro-cromita de alta temperatura, existe incertidumbre sobre el mecanismo a bajas temperaturas, sobre los catalizadores de Cu-ZnO y de metales preciosos soportados sobre óxidos reducibles. Por ejemplo Gorte y colaboradores [41, 43] han propuesto el siguiente mecanismo:



El CO se adsorbe en los sitios de metálicos (σ) de cristalitos que están soportados sobre óxido de cerio, y luego reacciona con el oxígeno del óxido de cerio para producir CO_2 y una vacante de oxígeno. En este paso, el número de oxidación de cerio cambia de Ce^{4+} a Ce^{3+} . La vacante es regenerada por el oxígeno del agua para producir H_2 oxidando el Ce^{3+} . Este mecanismo fue respaldado por estudios cinéticos, TPD, TPR y la medición de la capacidad de almacenamiento de oxígeno. Debe tenerse en cuenta que a bajas temperaturas, características de la reacción de WGS sobre catalizadores como Cu-ZnO, y Pt-ceria (190-523 K), la capacidad del vapor de agua para reoxidar los soportes de óxidos parcialmente reducibles (con o sin la presencia de los metales nobles) no ha sido cabalmente demostrada hasta el momento. Además, en el caso de aplicaciones para celdas combustibles, la reoxidación del Ce^{3+} a Ce^{4+} tiene que ocurrir en presencia de una cantidad considerable de hidrógeno.

Mecanismo Asociativo

El mecanismo asociativo con intermediario formiato fue propuesto inicialmente por Shido y Iwasawa que estudiaron el mecanismo de la reacción de WGS sobre CeO_2 y Rh/CeO_2 [45]. Su hipótesis ha sido apoyada principalmente por Jacobs y colaboradores [26, 27, 37, 39, 46].

Shido e Iwasawa [45] investigaron la cinética de descomposición de especies superficiales sobre un catalizador de 0.2% Rh/CeO_2 mediante espectroscopia IR en modo de reflectancia difusa (DRIFTS). Encontraron que solo los formiatos superficiales pueden reaccionar con las moléculas de agua adsorbidas para producir carbonato monodentado e H_2 . Sugirieron además que la desorción de CO_2 , proveniente de carbonato monodentado,

también fue promovida por el agua. Propusieron, en definitiva, el mecanismo de reacción para la reacción de WGS de la Figura 3.

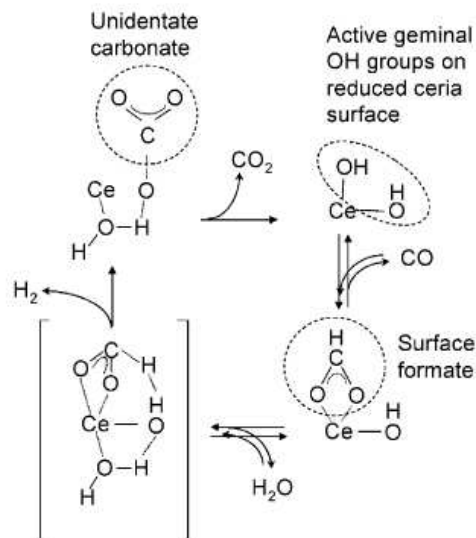


Figura 3. Mecanismo asociativo vía formiato según Shido e Iwasawa [44, 45].

En dicho esquema, el CO reacciona con un grupo hidroxilo del óxido de cerio para generar formiato superficial que se propone como especie intermediaria. Los grupos OH-geminales activos se producen en la superficie de la ceria reducida, en donde los átomos de oxígeno superficiales han sido eliminados. Un papel del metal es promover la reducción de la superficie del óxido de cerio para generar los grupos OH geminales activos a temperatura baja. A continuación, el formiato superficial, un grupo hidroxilo y agua reaccionan para dar carbonato monodentado e H₂. La descomposición del formiato bidentado es el paso determinante de la velocidad de reacción. El carbonato monodentado se descompone en la superficie para dar CO₂. En este mecanismo, la forma activa del óxido de cerio es la forma reducida.

A continuación se hará un análisis de la bibliografía con los *pro* y los *contra* del mecanismo asociativo basado en formiato, y así como algunas publicaciones que proponen otro tipo de intermediario clave, como ser el carbonato y carboxilato. Finalmente se analizará la propuesta de un mecanismo universal, postulado en el año 2006, compatible con la

mayoría de los resultados experimentales y teóricos disponibles hasta ese momento.

Varios grupos de investigación han proporcionado información espectroscópica consistente para apoyar un mecanismo asociativo basado en especies formiato, pero el trabajo más extenso ha sido realizado por Davis y colaboradores [26, 27, 37, 39, 46]. El análisis de la literatura complementaria sobre el mecanismo formiato expone sin mayores discrepancias las siguientes observaciones claves:

- Hay evidencia de IR sobre la formación de enlaces C-H al mismo tiempo que los enlaces O-H son destruidos. Esto se ha interpretado como evidencia de que los formiatos son producidos por la inserción directa de CO en un enlace O-H en el soporte.
- Se observan bandas consistentes con la existencia de especies formiato.
- La adición de agua provoca la rápida descomposición de las especies formiato a través de un intermediario superficial que se asigna a un carbonato monodentado.
- Un efecto normal isotópico cinético se observa cuando el H₂O se sustituye por D₂O.
- Un efecto isótopo cinético similar se observa cuando los formiatos superficiales son preparados por adsorción de D(H)COOH, lo que indica que la ruptura del enlace D(H)-C es determinante de la velocidad de reacción como se esperaría para un mecanismo basado en especies formiato.

Con respecto al último punto, Burch aclara en su revisión realizada en el año 2006 [103], que el hecho de observar un efecto isótopo cinético, no es prueba inequívoca de que la descomposición de los formiatos es determinante de la velocidad de reacción, debido a que la etapa limitante (*rds*) podría estar relacionada a otro paso donde intervenga un enlace con H, tal como la ruptura del enlace OH en hidroxicarbonatos.

Jacobs et al. [116] han demostrado, utilizando espectroscopia IR in situ, que los formiatos formados sobre 1% Pt/CeO₂, se descomponen a CO y OH, en ausencia de vapor de agua en aproximadamente 6 min a 572 K, mientras que en presencia de vapor de agua, se descomponen completamente y mucho más rápidamente, incluso a 413 K, para producir H₂

y carbonatos monodentados. En base a estos estudios mecanísticos, incluyendo el efecto isotópico cinético [117] y estudios con trazadores isotópicos [118], sugirieron que el paso limitante en la reacción de LTS es la ruptura del enlace C-H del formiato de superficial.

Además, Jacobs et al. [119] también investigaron el papel de Pt-CO como un intermediario potencial en el mecanismo de la WGS sobre Pt/CeO₂ por conmutación entre ¹²CO y ¹³CO en una alimentación que contiene H₂ mediante el análisis del transiente isotópico cinético en estado estacionario (SSITKA) utilizando DRIFTS. Se encontró que la banda ν(CO) para ¹²CO-Pt se intercambió por completo a ¹³CO-Pt, mientras que la banda ν(¹²CO₂) de la fase gaseosa se intercambió sólo el 50% a ν(¹³CO₂). Por lo tanto, los autores concluyen que un mecanismo redox que implique la reacción directa del Pt-CO con los átomos de O de la ceria para dar CO₂, probablemente no sea la principal vía de reacción, de lo contrario el ¹²CO₂ gaseoso se intercambiaría tan rápido como las especies CO-Pt. Se observó el intercambio isotópico de la banda ν(¹²CH) del formiato ocurre a una velocidad similar que la banda ν(¹²CO₂).

Finalmente, estos autores propusieron un mecanismo asociativo vía formiato (Figura 4), que se describe por: (a) inserción del CO a los grupos OH puenteados, que están situados en la ceria parcialmente reducida; (b) formación de un formiato a partir de la reacción CO + OH; (c) difusión del formiato a la interface metal-soporte; (d) extracción del H del formiato por el metal; (e) formación de un carbonato monodentado en la superficie de la ceria adyacente al metal y combinación de 2H en la superficie del metal; y (f) descomposición del carbonato monodentado a CO₂ en la fase gas y liberación de H₂ del metal. Así, mientras que hay suficiente evidencia experimental para concluir que (i) las especies formiato están presentes, en condiciones WGS, sobre la superficie de los catalizadores de metales preciosos soportados en óxidos parcialmente reducibles y (ii) la descomposición de estas especies formiato conduce a los productos de la WGS, aún no se ha demostrado que el CO₂ y H₂ son producidos únicamente a partir de dichos formiatos superficiales, sino

adicionalmente a partir de otros intermediarios, como los carbonatos o caboxilatos o por un mecanismo completamente diferente, como el mecanismo redox. En efecto, los carbonatos se presentan como las especies adsorbidas finales antes de la formación de dióxido de carbono y la terminación del ciclo catalítico en el mecanismo de formiato.

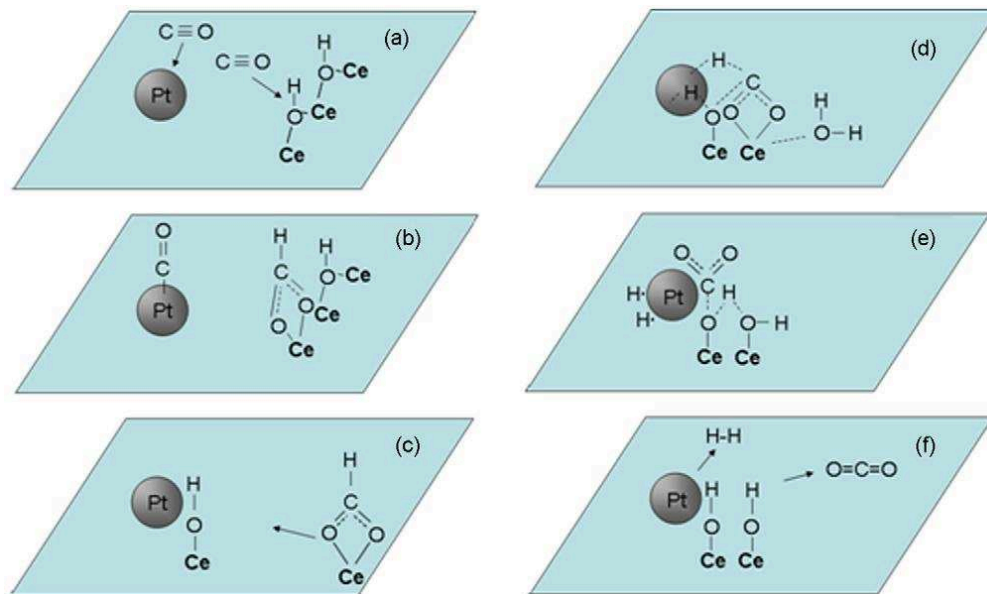


Figura 4. Mecanismo asociativo basado en formiato según Jacobs et al.[119].

Recientemente, Meunier y colaboradores han revisado los resultados mecanísticos publicados en la bibliografía sobre el mecanismo asociativo basado en formiato para la reacción de WGS [120]. Los autores concluyen que el análisis de la evidencia experimental muestra que, salvo algunas pocas excepciones, los resultados publicados hasta el momento no se pueden utilizar para proporcionar información mecanística a favor o en contra del mecanismo formiato. En el caso de los catalizadores de muy baja actividad, los resultados reportados por Tamaru y colaboradores (MgO [121]) y Shido e Iwasawa (0.2% Rh/CeO₂ [45]) indican que los formiatos observados por IR podrían ser los intermediarios claves para la WGS. Sin embargo, para catalizadores sumamente activos para la WGS (por ejemplo Pt/ZrO₂ [122], Au/Ce(La)O₂ [123], Pt/CeO₂ [124] y Au/CeZrO₄ [125]) que son de interés para aplicaciones en celdas de combustibles, los autores concluyen que la contribución del mecanismo formiato aún no se ha probado, y que los datos de FTIR in situ/operando

publicados hasta ahora, no son suficientes para elucidar el mecanismo principal de la reacción, por lo que un nuevo enfoque conceptual complementario parece ser necesario para aportar una solución.

Así, si bien está claro que la recolección y comparación de datos cinéticos y espectroscópicos es útil para comprender el mecanismo de una reacción catalítica, los datos relativos a diferentes técnicas se recogen normalmente en dispositivos separados, teniendo cada uno su propio reactor. La colección simultánea de diversos datos (espectroscópicos + cinéticos) en un solo reactor está recibiendo actualmente mucha atención para superar las diferencias en las condiciones experimentales que prevalecen en los reactores separados [126-128]. El término espectroscopia “operando” se refiere a las mediciones espectroscópicas realizadas sobre catalizadores bajo condiciones de trabajo con el análisis simultáneo de productos en línea (on-line). El término “operando” fue usado en la literatura a partir de 2002 [129, 130], con el objetivo de distinguir el trabajo en el que se lleva a cabo la medición en línea del desempeño catalítico junto con las mediciones espectroscópicas del trabajo en el que sólo se registran los datos espectroscópicos (es decir, in situ). Recientemente, Meunier ha publicado un artículo que revisa las ventajas y limitaciones de la combinación de espectroscopia infrarrojo in situ/operando con estudios cinéticos [131]. El análisis en línea de efluente del reactor es importante ya que: (i) en primer lugar, permite la recolección de datos cinéticos que están directamente relacionados con los datos espectroscópicos medidos simultáneamente (ya sea si la celda se comporta como un reactor ideal o no), y (ii) en segundo lugar, permite comparar la actividad obtenida en el reactor operando con los datos obtenidos en un reactor tubular convencional utilizado para mediciones cinéticas precisas. El análisis espectrocinético a menudo se lleva a cabo bajo condiciones químicas de no estado estacionario, es decir el potencial químico de uno o más de los elementos presentes en el sistema se modifica en escalones, pulsos o periódicamente. Esto puede a veces dar lugar a conclusiones erróneas cuando el estado de oxidación

catalizador varía dependiendo de la composición de la alimentación. Los estudios espectroscópicos son más poderosos cuando se combinan con métodos isotópicos transitorios (SSITKA), que permiten operar en el estado químico estacionario. Esta técnica ha sido ampliamente investigada y aplicada a la reacción de WGS y su reversa por Meunier y colaboradores [48-50].

Por ejemplo, ellos estudiaron mediante DRIFTS-SSITKA-MS la reacción de WGS sobre un catalizador de 2%Pt/CeO₂ [125]. La mezcla de reacción compuesta por 2%¹²CO + 7% H₂O en Ar, se introdujo a la celda DRIFTS, mientras se monitoreaba la concentración de las especies superficiales, las cuales alcanzaron un valor constante en menos de 30min. Luego de 1h, los gases se remplazaron por una mezcla de 2% ¹³CO + 7% H₂O + 2% Kr en Ar, donde el Kr se usó como un trazador inerte. El intercambio isotópico de las especies formiatos a 433 K fue significativamente más lento que la del producto CO₂ gaseoso, lo que sugiere que los formiatos fueron intermediarios de menor importancia a esta temperatura. Por otro lado, las trazas del intercambio isotópico de formiato y el CO₂ gaseoso a 493 K fueron esencialmente idénticas, lo que sugiere que los formiatos podrían ser un intermediario principal de la reacción bajo estas condiciones. Asimismo, se observó que la velocidad de descomposición de los formiatos representó menos del 10% de la velocidad total de formación de CO₂ dentro del intervalo de temperaturas y condiciones experimentales utilizadas en este trabajo. Por lo tanto, los autores concluyeron que los formiatos detectados por DRIFTS no son parte de la ruta principal de la reacción. Estas observaciones destacan que la similitud de la constante de tiempo de intercambio isotópico de los formiatos y el CO₂ no es una condición suficiente para garantizar que las primeras especies superficiales sean los intermediarios principales de reacción.

Por otro parte, los experimentos de SISTKA-DRIFTS-MS se aplicaron a un catalizador de 0.6% Au/Ce(La)O₂ durante la reacción de WGS [123]. La curva asociada al intercambio isotópico del producto de reacción, CO₂ se aproximó con una función exponencial simple.

Por otro lado, las velocidades de intercambio de las especies formiato y carbonato determinadas por DRIFTS fueron similares entre ellas, pero menores que la del CO_2 . Las curvas de intercambio de las especies formiato y carbonato no pudieron ser ajustadas con una función exponencial simple, como se esperaría para un intercambio de primer orden de una especie. Los autores sugirieron que una fracción de los formiatos y carbonatos se intercambiaron a una velocidad similar a la del CO_2 , mientras que el resto se intercambiaron más lento. La suma de dos términos exponenciales fue suficiente para obtener un ajuste satisfactorio, y por lo tanto los autores plantearon un modelo de dos especies, las que se intercambian “rápidamente” y las que se intercambian “lentamente”. Sin embargo, la velocidad de formación del CO_2 fue más de un orden de magnitud mayor que la descomposición de los formiatos (lentos + rápidos), concluyendo nuevamente que todos los formiatos detectados por DRIFTS no pueden ser los intermediarios principales en la producción de CO_2 . Aun así, concluyen que estas especies pueden ser considerados intermediarios menores, y no espectadores, ya que condujeron a la formación del producto de reacción. Hay que tener en cuenta que existe una significativa re-adsorción de CO_2 , que dificultó el análisis de la señal de intercambio de CO_2 , y el cálculo del número de precursores.

Resulta importante destacar, que en todos los trabajos del grupo de Meunier citados aquí, las bandas utilizadas para seguir la evolución de las especies formiatos, son aquellas correspondientes al estiramiento C-H, la cual no es sensible o no permite discriminar el tipo de formiato superficial (monodentado, bidentado, puenteado). Por ende, la presencia de otros tipos de formiatos, podría estar enmascarada por la presencia de especies formiatos espectadoras. Es cierto, claro, que en sus experimentos la diferenciación entre formiatos se hace muy dificultosa ya que la banda de estiramiento asimétrico de OCO [$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$] aparece en la región de las bandas de carbonatos.

Kalamaras y colaboradores estudiaron el mecanismo de reacción de la WGS para el

catalizador Pt/CeO₂ [132]. Para ello, se realizó el análisis cinético del transiente isotópico en estado estacionario (SSITKA), mediante DRIFTS acoplado con MS, usando D₂O y ¹³CO. Además, los autores proponen un experimento de transiente isotópico, mediante el cual cuantifican las velocidades iniciales de una etapa transiente de la reacción de los formiatos adsorbidos (-COOH) y CO con el agua. El experimento consistió en intercambiar, previo haber alcanzado el estado estacionario, la corriente de alimentación compuesta por 3% ¹²CO + 10% H₂O/Ar por una mezcla de 3% ¹³CO/Ar durante 3 min. Esta etapa tuvo el fin de reemplazar el ¹²CO adsorbido sobre el Pt por ¹³CO, mientras que las especies superficiales ¹²COOH (formiato), que se intercambian más lentamente, aún permanecen intactas sobre la superficie del soporte del catalizador. Posteriormente, la alimentación fue cambiada a una corriente gaseosa de 10% H₂O/Ar. En esta última etapa, las velocidades iniciales de formación de ¹²CO₂ y ¹³CO₂ fueron consideradas características de la velocidad de la reacción del agua con las especies ¹²COOH y ¹³CO adsorbidos respectivamente, y dichas velocidades fueron utilizadas para postular el mecanismo de reacción predominante. Así, durante este último transiente, la velocidad inicial de formación de ¹³CO₂ es mayor por un factor de 3.9 respecto de la velocidad inicial de formación de ¹²CO₂. Por lo tanto, los autores concluyen que la velocidad de formación de CO₂ ocurre principalmente a través del mecanismo redox y en menor medida, mediante un mecanismo formiato asociativo con regeneración de grupos -OH (Figura 6b). En este último mecanismo, se forma un intermediario formiato a partir de la interacción del CO con un oxígeno lábil del soporte en la interface ceria-Pt. Dicho formiato, en interacción con un H adyacente adsorbido sobre el Pt, no es estable y se descompone, produciendo CO₂(g) y H₂(g) dejando una vacante de oxígeno sobre la ceria. Después, el agua se disocia sobre dichas vacancias generando grupos hidroxilo sobre la superficie de la ceria.

Cálculos teóricos de DFT llevado a cabo tanto en metales nobles y cobre soportados sobre óxido de cerio parecen inclinarse favorablemente a la especie carboxilo (HO-CO) como

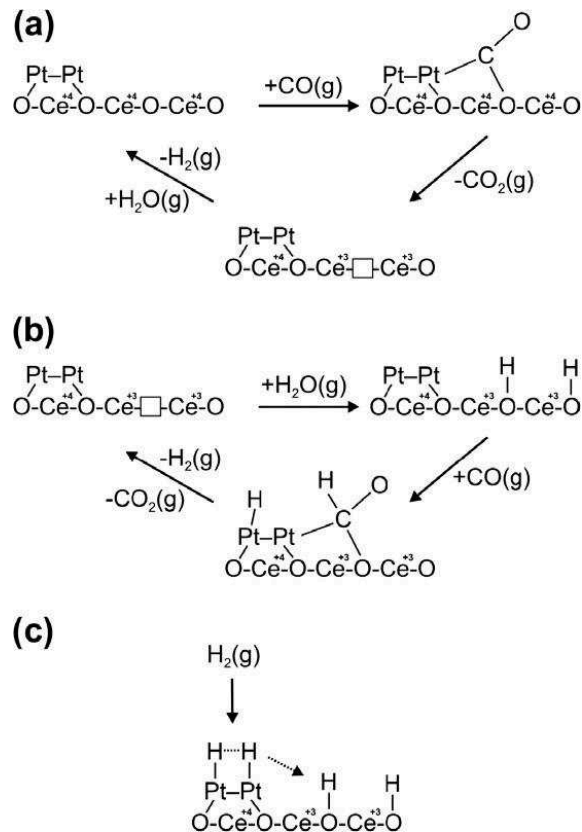


Figura 6. Propuesta de (a) mecanismo redox y (b) mecanismo asociativo con regeneración de grupos OH para la reacción de WGS sobre catalizadores de Pt soportados sobre ceria a 573 K, y (c) mecanismo de spillover de hidrógeno a partir de Pt para formar grupos OH sobre la ceria durante la WGS [132].

principal intermediario de la reacción de WGS, excluyéndose cualquier papel significativo de formiatos [95, 133]. La concentración superficial de los intermedios carboxilato se estimó en miles de veces menor que la de los formiatos, lo que sugiere que una observación directa de estas especies de vida media muy corta puede ser imposible por las actuales técnicas de investigación en espectroscopia IR [133]. Nótese que otros tipos de formiatos, cuya concentración podría ser tan pequeña que la correspondiente señal distintiva de IR (estiramiento asimétrico de OCO) estaría solapada por la de los formiatos espectadores (además de los carbonatos), por ejemplo formiatos rápidos vs formiatos lentos, no pueden excluirse como intermedios principales.

Finalmente, un mecanismo universal ha sido propuesto por Burch en el año 2006 para la reacción de WGS que sea compatible con la mayoría de los resultados

experimentales y teóricos disponibles. Las discrepancias aparentes entre los diferentes modelos pueden ser racionalizadas con este mecanismo universal [103]. Una parte clave de este mecanismo universal es el reconocimiento de que todos los mecanismos propuestos en la literatura son subconjuntos de un mismo proceso. La Figura 7a muestra el mecanismo propuesto para la WGS reversa y la Figura 7b muestra el correspondiente mecanismo para la WGS directa (idéntico al anterior pero en el sentido contrario). Ambos mecanismos ilustran la importancia de los carbonatos y/o carboxilatos. La Figura 7c muestra el mecanismo “universal” propuesto por Burch. Este mecanismo contiene especies formiato y carbonato. Cada paso en este mecanismo puede ser el paso determinante de la velocidad. Una característica importante de este mecanismo, es que el formiato puede ser producido más favorablemente a través de la adición de un H a un CO donde ambos son adsorbidos sobre una partícula metálica. Burch sugiere que esto parece mucho más lógico que la propuesta alternativa que requiere la inserción de CO en un enlace O-H. En resumen, existe un gran debate en la literatura respecto a cuál es el verdadero mecanismo de reacción para la WGS. Aún no existen evidencias experimentales que prueben de manera unívoca cual es el mecanismo principal para la WGS. De hecho, parece que ningún mecanismo es el dominante en todas las circunstancias. La realidad parece ser que todos los mecanismos propuestos tienen mérito y todo puede ser válido en condiciones experimentales bien definidas.

Nuevamente, parece ser necesaria la implementación de otras metodologías conceptuales complementarias a la modalidad “operando” (y SSITKA) para plantear mecanismos más confiables. Está claro que, previo a estudios *in-operando*, es necesario escrutar cada una de las etapas de la reacción por separado, como ser la re-oxidación del soporte por parte del agua, la activación de la molécula de CO en la fase metálica y el soporte, entre otras. El empleo de espectroscopia IR in situ para la detección e identificación de fragmentos moleculares superficiales (intermediarios y/o espectadores) mediante el empleo de moléculas sondas (como ser H₂O, H₂, CO, es decir, los reactivos y productos de la

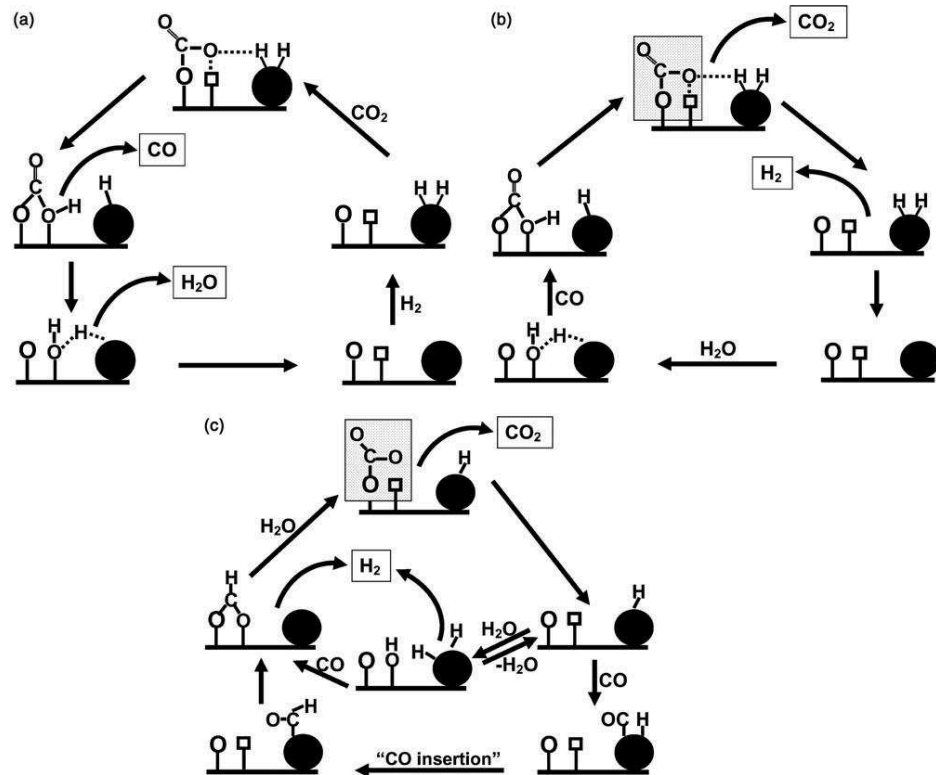


Figura 7. (a) Mecanismo “carbonato/carboxilato” propuesto para la reacción WGS reversa. (b) Mecanismo “carbonato/carboxilato” propuesto para la WGS directa. (c) Mecanismo “universal” propuesto para la reacción de WGS [103].

reacción de interés), es fundamental para la comprensión de las etapas anteriormente mencionadas. Adicionalmente, y como una aproximación más novedosa y sofisticada, los estudios de excitación modulada combinada con una espectroscopia adecuada, como ser DRIFTS, prometen la detección sensitiva y selectiva del comportamiento dinámico de las especies directamente involucradas en la reacción. Así, la espectroscopia de excitación modulada (MES) utiliza una perturbación periódica del sistema por un parámetro externo (estimulación), como ser la concentración de un reactivo. Dicha estimulación debe ser seleccionada de tal forma que perturbe la concentración de las especies activas (intermediarios) en la reacción. La demodulación de las respuestas espectrales mediante el tratamiento matemático de detección sensitiva de fase (PSD), permite la eliminación de las señales correspondiente a espectadores de la reacción y al ruido, mejorando notablemente la relación señal/ruido de la especies activas. En otras palabras MES-PSD permite

potencialmente discriminar intermediarios de espectadores. De esta forma, para esta tesis, se prevé el estudio de los mecanismos de reacción para la WGS de los catalizadores de Au y Pt soportados sobre Ce(Ga)O_x, mediante experimentos exploratorios para la detección de intermediarios superficiales empleando un sistema DRIFTS en condiciones operando y de excitación modulada.

VI. Objetivos

El objetivo general de la presente tesis ha sido entender la reacción de WGS sobre un conjunto de catalizadores basados en Au o Pt sobre Ce(M)O_x que nos permitan correlacionar la estructura con la reactividad/intermediarios de la reacción.

Específicamente, algunas de las cuestiones sobre las cuales se pretende contribuir con este trabajo son las siguientes:

- (i) Comprender el origen de las propiedades redox mejoradas en los óxidos mixtos de Ce dopado con Ga.
- (ii) Analizar el impacto de las propiedades redox de los soportes sobre la actividad hacia la reacción de WGS de los catalizadores de Au y Pt.
- (iii) Examinar cuál es la relevancia de la etapa de oxidación con agua de los soportes sobre la actividad de los catalizadores en la reacción de WGS.
- (iv) Explorar cuáles son los intermediarios superficiales que participan de la reacción de WGS (formiatos, carbonatos, caboxilatos, etc.) y postular un mecanismo principal para dicha reacción sobre los catalizadores de empleados.

Teniendo en cuenta los aspectos analizados anteriormente, en primer lugar (Capítulo 1) se compendian los métodos experimentales y las técnicas de caracterización para que el lector pueda familiarizarse rápidamente con las herramientas empleadas a lo largo de la tesis.

Seguidamente, en el Capítulo 2, se presentan los aspectos relacionados con la síntesis y caracterización de los soportes de los catalizadores basados en óxidos mixtos de Ce dopados con Ga, con un énfasis en el estudio de la reducibilidad de los mismos.

La preparación de los catalizadores de Au y Pt sobre dichos soportes se describe en el Capítulo 3. En particular, se desarrolla un análisis exhaustivo y pormenorizado de la estructura, morfología y propiedades redox de los catalizadores, acompañada del estudio de las partículas metálicas por diversas técnicas. Con el empleo de estos diferentes catalizadores se ha perseguido desacoplar diferentes y probables funciones catalíticas, es decir, estudiar el rol de cada uno de sus constituyentes por separado y en sus diferentes combinaciones para comprender las características esenciales y, más adelante, su efecto sobre la actividad, en especial de la presencia del Ga, así como también de las diferentes funciones metálicas.

Posteriormente, en el Capítulo 4, se presentan y discuten los resultados de desempeño catalítico para la reacción de oxidación de CO (utilizada como referencia para la definición de un pretratamiento adecuado, en especial para los catalizadores basados en Au) y la de WGS.

En el Capítulo 5 se estudia la oxidación con agua de los catalizadores mediante un enfoque multitécnica que permitió abordar el problema desde distintos puntos de vista, ya que en muchos casos esta etapa ha sido sugerida como relevante en el mecanismo de la reacción de WGS.

Por último, con el objetivo de comprender en mayor detalle el funcionamiento de los catalizadores aquí estudiados y proponer una explicación, en lo posible unificada, en el Capítulo 6 se exponen los resultados de la utilización de una combinación de distintas metodologías empleando espectroscopia infrarroja para la detección de intermediarios superficiales en la reacción de interés. Tanto, metodologías in situ como operando en modo de transmitancia y de reflectancia difusa se combinan con estudios dinámicos de excitación

modulada por concentración. Así, se espera que el avance en el entendimiento del/los mecanismo/s involucrado/s en la reacción de WGS permita el diseño de nuevos y mejores materiales catalíticos.

VII. Referencias

1. L. Barreto, A. Makihira, K. Riahi, *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 (2003) 267-284, y referencias allí citadas.
2. R.A. van Santen, Chapter 3: "Fuel Cells", in *Environmental Catalysis*, F.J.J.G. Janssen, and R.A. van Santen Eds. Imperial College Press, London (1999).
3. L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells*, 1 (2001) 5-39.
4. G. A. Olah, *Chem. & Engr. News*, September 22, 2003, p. 5, y *Catal. Lett.* 93 (2004) 1-2.
5. P. Giunta, C. Mosquera, N. Amadeo, M. Laborde, *J. Power Sources*, 164 (2007) 336-343.
6. J. A. Francesconi, M. Mussati, R. O. Mato, P. A. Aguirre, *J. Power Sources*, 167 (2007) 151-161.
7. A.F. Ghenciu, *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.*, 6 (2002) 389-399.
8. D.T. Thompson, *Nanotoday*, 2 (2002) 40-43.
9. C. Ratnasamy, P. Wagner, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 51 (2009) 325-440.
10. Istvan T. Horvath, *Encyclopedia of Catalysis* (John Wiley & Sons, 2003).
11. D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, R. Giovanoli, *Appl. Catal. A Gen.*, 134 (1996) 275-283.
12. H. Sakurai, A. Ueda, T. Kobayashi, M. Haruta, *Chem. Commun.*, (1997), 271-272.
13. D. Andreeva, T. Tabakova, V. Idakiev, P. Christov, R. Giovanoli, *Appl. Catal. A Gen.*, 169 (1998) 9-14.
14. F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Catal.*, 188 (1999) 176-185.

15. T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreeva, I. Mitov, *Appl. Catal. A Gen.*, 202 (2000) 91-97.
16. D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today*, 72 (2002) 51-57.
17. F. Boccuzzi, A. Chiorion, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, V. Idakiev, *Catal. Today*, 75 (2002) 169-175.
18. A. Venugopal, M. S. Scurrrell, *Appl. Catal. A*, 245 (2003) 137-147.
19. Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science*, 310 (2003), 935-938.
20. T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, D. Andreeva, *Appl. Catal. A Gen.*, 252 (2003) 385-397.
21. A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Catal. Commun.*, 4 (2003) 215-221.
22. A. Venugopal, J. Aluha, D. Mogano, M. S. Scurrrell, *Appl. Catal. A Gen.*, 245 (2003) 149-158.
23. Q. Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopolous, *Chem. Eng. J.*, 93 (2003) 41-53.
24. V. Idakiev, T. Tabakova, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *Appl. Catal. A Gen.*, 270 (2004) 135-141.
25. J. Hua, K. Wei, Q. Zheng, X. Lin, *Appl. Catal. A Gen.*, 259 (2004) 121-130.
26. G. Jacobs, P. M. Patterson, L. Williams, E. Chenu, D. Sparks, G. Thomas, B. H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.*, 262 (2004) 177-187.
27. G. Jacobs, E. Chenu, P. M. Patterson, L. Williams, D. Sparks, G. Thomas, B. H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.*, 258 (2004) 203-214.
28. T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J. W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, *Appl. Catal. B Env.*, 49 (2004) 73-81.
29. A. Venugopal, M. S. Scurrrell, *Appl. Catal. A Gen.*, 258 (2004) 241-249.
30. D. Tibiletti, A. Amieiro-Fonseca, R. Burch, Y. Chen, J. M. Fisher, A. Goguet, C. Hardacre, P. Hu, D. Thompsett, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 22553-22559.
31. D. L. Trimm, *Appl. Catal., A Gen.*, 2005, 296, 1-11.

32. D. Boyd, S. Golunski, G. R. Hearne, T. Magadzu, K. Mallick, M.C. Raphulu, A. Venugopal and M. S. Scurrrell, *Appl. Catal., A Gen.*, 292 (2005) 76.-81
33. C. H. Kim, L. T. Thompson, *J. Catal.*, 230 (2005) 66-74.
34. Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B Env.*, 56 (2005) 57-68.
35. H. Sakurai, T. Akita, S. Tsubota, M. Kiuchi, M. Haruta, *Appl. Catal. A Gen.*, 291 (2005) 179-187.
36. V. Idakiev, Z.-Y. Yuan, T. Tabakova, B.-L. Su, *Appl. Catal. A Gen.*, 281 (2005) 149-155.
37. G. Jacobs, S. Ricote, P. M. Patterson, U. M. Graham, A. Dozier, S. Khalid, E. Rhodus, B. H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.*, 292 (2005)229-243.
38. W. Deng, J. de Jesus, H. Saltzburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A*, 91 (2005) 126-135.
39. G. Jacobs, S. Ricote, U. M. Graham, P. M. Patterson, B. H. Davis, *Catal. Today*, 106 (2005) 259-264.
40. T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J. W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, *Appl. Catal. A Gen.*, 298 (2006) 127-143.
41. T. Bunluesin, R. J. Gorte, G. W. Graham, *Appl. Catal. B Env.* 15 (1998) 107-114.
42. Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catal. Lett.*, 77 (2001) 87-95.
43. S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R. J. Gorte, J. Wagner, *Appl. Catal. A Gen.*, 215 (2001) 271-278.
44. T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.*, 136 (1992) 493-503.
45. T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.*, 141 (1993) 71-81.
46. G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, D. Sparks, B. H. Davis, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 10398-10404.
47. A. B. Mhadeswar, D. G. Vlachos, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 15246-15258.
48. D. Tibiletti, A. Goguuet, F. C. Meunier, J. P. Breen, R. Burch, *Chem. Commun.*, 10 (2004)

- 1636-1637.
49. A. Goguet, F. C. Meunier, D. Tibiletti, J. P. Breen, R. Burch, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 20240-20246.
50. F. C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, R. Burch, *Appl. Catal. A Gen.*, 289 (2005) 104-112.
51. W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 2285-2289.
52. M. Manzoli, F. Boccuzzi, A. Chiorino, F. Vindigni, W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J.Catal.*, 245 (2007) 308-315.
53. R. Radhakrishnan, R.R. Willigan, Z. Dardas, T.H. Vanderspurt, *AIChE J.*, 52 (2006) 1888-1894.
54. G.C. Bond, D.T. Thompson, *Appl. Catal. A Gen.*, 302 (2006) 1-4.
55. C. Rhodes, G.J. Hutchings, A.M. Ward, *Catal. Today*, 23 (1995) 43-58.
56. C. Bosch, W. Wild, (1914) Canadian Patent, 153379.
57. M. V. Twigg, "Catalyst Handbook", second edition, Wolfe Publishing Ltd., 1989.
58. D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreeva, *J. Catal.*, 158 (1998) 354-355.
59. O. Goerke, P. Pfeifer, K. Schubert, *Appl. Catal. A Gen.*, 263 (2004) 11-18.
60. P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, D. I. Kondarides, *Chem. Eng. Journal*, 134 (1-2) (2007) 16-22.
61. A. Goguet, F.C. Meunier, J.P Breen, R. Burch, M. I. Petch, A. F. Ghenciu, *J. Catal.*, 226 (2004) 382-392.
62. G. Germani, Y. Schuurman, *AICh.E. J.*, 52(5) (2006) 1806-1813.
63. E. Xue, M. O'Keefe, J. R.H. Ross, *Catal. Today*, 30 (1996) 107-118.
64. P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, *J. Catal.*, 225 (2004) 327-336.
65. A. Basinskaa, T. P. Manieckib, W. K. Jozwiakb, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 89 (2006) 319-324.
66. K. Wang, R. J. Gorte, J. P. Wagner, *J. Catal.*, 212 (2002) 225-230.

67. W. Ruettinger, X. Liu, R. J. Farrauto, *Appl. Catal. B Env.*, 65(1–2) (2006) 135-141.
68. O. Thinon, F. Diehl, P. Avenier, Y. Schuurman, *Catal. Today*, 137 (2008) 29-35.
69. D. C. Grenoble, M. M. Estadt, *J. Catal.*, 67 (1981) 90-102.
70. P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, *Catal. Today*, 112 (2006) 49-53.
71. P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *J. Catal.*, 225 (2004) 327-336.
72. Trovarelli, "Catalysis by Ceria and Related Materials", *Catalytic Science Series*, Vol. 2, Imperial College Press, London, 2002.
73. S. Xiaolan, J. Nan, L. Yukun, X. Dayu, Q. Guanzhou; *J. Rare Earths*, 25 (2007) 428-433.
74. A. Varez, E. Garcia-Gonzalez, J. Jolly, J. Sanz; *J. Europ. Cer. Soc.*, 27 (2007) 3677-3682.
75. A. M. Duarte de Farias, D. Nguyen-Thanh, M. A. Fraga, *Appl. Catal. B Env.*, 93 (2010) 250-258.
76. I. D. González, R. M. Navarro, M. C. A. Galvan, F. Rosa, J. L. G. Fierro, *Catal. Comm.*, 9(8) (2008) 1759-1765.
77. K.G. Azzam, I.V. Babich, K. Seshan, L. Lefferts, *J. Catal.*, 251 (2007) 163-171.
78. X. Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. Farrauto, *Appl. Catal. B*, 56 (2005) 69-75.
79. J.A.Wang, A. Cuan, J. Salamones, N. Nava, S. Castillo, M.Moran-Pineda, F. Rojas, *Appl. Surf. Sci.* 230 (2004) 94-105.
80. M. Haruta, T Kobayashi, H Sano, N.Yamada, *Chem. Lett.*, 1987,405-408.
81. M. Haruta, N.Yamada, T Kobayashi, S. Ijima, *J. Catal.*, 1989, 115,301-309.
82. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. Genet, B. Deimon, *J. Catal*, 144 (1993) 175-192.
83. M. Haruta, A. Ueda, R. M. Torres Sanehez, K. Tanaka, *Hp. Pet Div, AC5 Symp. New Orleans*, 1996.
84. T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *Hp. Pet Div, AC5 Symp.*, New Orleans, 1996.
85. S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 72 (1991) 695-704.

-
86. S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 91 (1995) 227-235.
 87. L. A. M. Hermans, J. W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 4 (1979) 113-130.
 88. J. A. van Dillen, J. W. Geus, L. A. Hermans, J. van der Meijden, In *Proceedings of the 6th International Congress on Catalysis*, London, 1976; G. C. Bond, P. B. Wells, F. C. Tompkins, Eds.; The Chemical Society: London, 1977; p 677.
 89. G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalysis by Gold (Catalytic Science Series, Vol. 6)*, World Scientific Publishing, London, 2006).
 90. G. C. Bond, D. T. Thompson *Gold Bull.*, 33 (2000) 41-50.
 91. R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634-7642.
 92. R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today*, 107–108 (2005) 768-777.
 93. Y. Wu, K. Sun, J. Yu, B. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 6399-6404.
 94. D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, *J. Catal.*, 158 (1996) 354-355.
 95. J. A. Rodríguez, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Pérez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 1329-1332.
 96. J. A. Rodríguez, *Catal. Today*, 160 (2011) 3-10.
 97. D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M.V. Abrashev, *Appl. Catal. A Gen.*, 302 (2006) 127-132.
 98. D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M.V. Abrashev, R. Zanella, J.W. Sobczak, W. Lisowski, M. Kantcheva, G. Avdeev, K. Petrov, *Appl. Catal. A Gen.*, 357 (2009) 159-169.
 99. Qi Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B Env.*, 56 (2005) 57-68.
 100. M. Schubert, A. Venugopal, J. J. Kahlich, V. Plzak, R. J. Behm, *J. Catal.*, 222 (2004) 32-40.
 101. M. Schubert, V. Plzak, J. Garcke, R. J. Behm, *Catal. Lett.*, 76 (2001) 143-150.
 102. A. Goguet, R. Burch, Y. Chen, C. Hardacre, P. Hu, R. W. Joyner, F. C. Meunier, B. S.

- Mun, D. Thompsett, y D. Tibiletti, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 16927-16933.
103. R. Burch, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 5483-5500.
104. J. A. Rodríguez, X. Wang, P. Liu, W. Wen, J. C. Hanson, J. Hrbek, M. Perez, J. Evans, *Top. Catal.*, 44 (1–2) (2007) 73-81.
105. A. Karpenko, R. Leppelt, J. Cai, V. Plzakb, A. Chuvilin, U. Kaiser, R.J. Behm, *J. Catal.*, 250 (2007) 139-150.
106. T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, B. Hvrolbek, H. Falsig, C. H. Christensen, T. Bligaard, J. K. Norskov, *Top. Catal.*, 44(1–2) (2007) 15-26.
107. M. Shekhar, J. Wang, W. Lee, W. Williams, S. Min Kim, E. A. Stach, J. T. Miller, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 4700-4708.
108. J. Wang, V. F. Kispersky, W. N. Delgass, Fabio H. Ribeiro, *J. Catal.*, 289 (2012) 171-178.
109. T. Yuzhakova, V. Rakic, C. Guimon, A. Auroux, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 2970-2981.
110. B. Bonnetot, V. Rakic, T. Yuzhakova, C. Guimon, A. Auroux, *Chem. Mater.*, 29 (2008) 1585-1596.
111. S. E. Collins, M. A. Baltanás, y A. L. Bonivardi, *Langmuir*, 21 (2005) 962-970.
112. S. E. Collins, M. A. Baltanás, y A. L. Bonivardi, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 5498-5507.
113. S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Catal.*, 226 (2004) 410-421.
114. S. Collins, G. Finos, R. Alcántara, E. del Rio, S. Bernal, A. Bonivardi, *Appl. Catal. A Gen.*, 388 (2010) 202-210.
115. G. Finos, S. Collins, G. Blanco, E. del Rio, J. M. Cies, S. Bernal, A. Bonivardi, *Catal. Today*, 180 (2012) 9-18.
116. G. Jacobs, S. Ricote, P. M. Patterson, U. M. Graham, A. Dozier, S. Khalid, E. Rhodus, B. H. Davis, *Appl. Catal., A Gen.*, 292 (2005)229-243.
117. G. Jacobs, P. M. Patterson, U. M. Graham, D. E. Sparks, B. H Davis, *Appl. Catal. A*

- Gen., 269 (2004) 63-73.
118. G. Jacobs, A. C. Crawford, B. H. Davis, *Catal. Lett.*, 100 (2005) 147-152.
119. G. Jacobs, B. Davis, *Appl. Catal. A Gen.*, 333 (2007) 192-201.
120. R. Burch, A. Goguet, F. C. Meunier, *Appl. Catal. A Gen.*, 409– 410 (2011) 3-12.
121. A. Ueno, T. Onishi, K. Tamaru, *Trans. Farad. Soc.*, 66 (1970) 756-763.
122. D. Tibiletti, F.C. Meunier, A. Goguet, D. Reid, R. Burch, M. Boaro, M. Vicario, A. Trovarelli, *J. Catal.*, 244 (2006) 183-191.
123. F.C. Meunier, D. Reid, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, 247 (2007) 277-287.
124. F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, *Catal. Today*, 126 (2007) 143-147.
125. F.C. Meunier, A. Goguet, C. Hardacre, R. Burch, D. Thompsett, *J. Catal.* 252 (2007) 18-22.
126. A. Brucker, *Chem. Commun.*, (2005) 1761-1763.
127. S.J. Tinnemans, J.G. Mesu, K. Kervinen, T. Visser, T.A. Nijhuis, A.M. Beale, D.E. Keller, A.M.J. van der Eerden, B.M. Weckhuysen, *Catal. Today*, 113 (2006) 3-15.
128. F.C. Meunier, M. Daturi, *Catal. Today*, 113 (2006) 1-2.
129. B.M. Weckhuysen, *Chem. Commun.*, (2002) 97-110.
130. M.O. Guerrero-Perez, M.A. Bañares, *Chem. Commun.*, (2002) 1292-1293.
131. F. C. Meunier, *Catal. Today*, 155 (2010) 164-171.
132. C. M. Kalamaras, S. Americanou, A. M. Efstathiou, *J. Catal.*, 279 (2011) 287-300.
133. A.A. Gokhale, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (4) (2008) 1402-1414.
134. C. H. Kim, L. T. Thompson, *J. Catal.*, 244 (2006) 248-250.
135. R. Leppelt, B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, R.J. Behm, *J. Catal.*, 244 (2006) 137-152.

136. Y. Denkwitz, A. Karpenko, V. Plzak, R. Leppelt, B. Schumacher, R.J. Behm, J. Catal., 246 (2007) 74-90.
137. A.A. Phatak, N. Koryabkina, S. Rai, J.L. Ratts, W. Ruettinger, R.J. Farrauto, G.E. Blau, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, Catal. Today, 123 (2007) 224-234.
138. Ch. Vignatti, M.S. Avila, C.R. Apesteguía, T.F. Garetto, Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 7302-7312.
139. C. M. Kalamaras, I. D. Gonzalez, R. M. Navarro, J. Fierro, y A. M. Efstathiou, J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 11595-11610.