



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**

**Facultad de Ingeniería Química**

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química.

# Estudios Mecanísticos y Cinéticos Empleando Micro-Reactores Espectroscópicos

---

**Por Ing. Alejo Aguirre**

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), dependiente de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Director de Tesis: Dr. Sebastián Enrique Collins

Codirector de Tesis: Dr. Claudio Luis Berli

**2016**



*A mis padres, Adriana y Pío  
a mi hermano, Ariel  
a Agustina*



## **Agradecimientos**

Quisiera agradecer a todas las personas e instituciones que hicieron posible la realización de esta Tesis Doctoral.

En primer lugar a Sebastián y Claudio, por guiarme durante el transcurso de la Tesis, su interés por el trabajo realizado y por brindarme su tiempo. Su entusiasmo fue de gran motivación para la elaboración de la Tesis.

A los miembros del jurado por su disposición, interés y participación en la evaluación de la presente Tesis.

A mis compañeros del grupo de trabajo; Agustín, Esteban, Julia, Sandra, Celina, Marta por su colaboración, compañerismo y amistad durante estos años.

A los integrantes del grupo de Oleoquímica y Catálisis, en especial a Adrian y Miguel por sus charlas, consejos y confianza en mi tarea científica.

Al personal del INTEC y del CCT-Santa Fe, en especial a Ramón y Federico, que gracias a su tarea fue posible la fabricación de las celdas espectroscópicas.

Al CONICET por haberme otorgado las becas doctorales tipo I y II.

A la UNL por permitirme la realización del doctorado y a los docentes de la misma, por compartir su experiencia y conocimientos.

Al Estado argentino por brindarme una formación académica de primer nivel en forma gratuita en todos los niveles.

A las instituciones y organismos que apoyaron financieramente las tareas de investigación llevadas a cabo a través de los siguientes proyectos:

\* PICT – 2014 -0497. Título: Catalizadores Nano-estructurados para la Eliminación de Solventes Contaminantes: Diseño Racional Empleando Técnicas Avanzadas de Espectroscopia Molecular". 2015-2018.

\* Proyecto de Investigación Plurianual (PIP) 11220130100086CO. Título: "Espectroscopia In Situ y Operando para el Diseño Racional de Materiales Catalíticos". 2015-2018.

\* Tipo de proyecto: I+D N°2010-067-13 (2014-2015). Título: "Eliminación Catalítica de Solventes Emitidos al Medioambiente". Entidad financiadora: Secretaría de Ciencia e Innovación Productiva– Provincia de Santa Fe. 2014-2015.

\* CAI+D: 78-5012011010010-0 UNL. Título: "Desarrollo de dispositivos espectroscópicos miniaturizados para análisis químicos y fisicoquímicos". 2013-2016.

\* Programa de Cooperación Científico Tecnológico Binacional Argentina (MINCYT)-México (CONACYT). Título: "Degradación de Compuestos Orgánicos Volátiles Utilizando Catalizadores Bimetálicos Soportados en Oxidos de Cerio y de Titanio". 2014-2016.

\* PICT-2012-1280. Título: "Relaciones entre estructura y reactividad en transformaciones catalíticas heterogéneas selectivas". 2013-2016.

\* Programa de Cooperación Científico Tecnológico Binacional Argentina (MINCYT)-México (CONACYT). "Estudio de catalizadores bimetálicos Au-M (M=Cu, Ir) para reacciones de purificación de hidrógeno (PROX y WGS)". 2012-2013.

\* PICT N° 0836 ANPCYT y PIP 11220100100278 CONICET. Título: "Producción de Propilenglicol desde Subproductos de la Manufactura de Biocombustibles (Glicerina)". 2011-2013.

\* CAI+D2009 [JP-379] UNL. Título: "Catalizadores de Oro para la Purificación de Hidrógeno por la Reacción de Desplazamiento de Gas de Agua". 2009-2011.

\* PICT en Redes N° 729 de la ANPCyT. Título: "Diseño de sistemas catalíticos activos basados en enzimas libres/soportadas y sólidos ácidos para aplicaciones eco-compatibles en la industria farmacéutica y oleoquímica". 2008-2011.

En especial quiero agradecer a mis padres, Adriana y Pío; y a mi hermano Ariel, por sus consejos, su apoyo incondicional y su inspiración.

A Agustina, por su amor y compañía.

A todos mis amigos y compañeros, que de alguna forma u otra ayudaron durante este tiempo.

---

## Resumen

Interpretar adecuadamente las interacciones moleculares, los mecanismos de reacción y la cinética intrínseca es de fundamental importancia para realizar un diseño racional de nuevos catalizadores. En esta Tesis Doctoral se presenta la implementación de metodologías novedosas de análisis cinético por medio de técnicas de espectroscopia molecular *in-situ* y *operando* para el estudio de reacciones catalíticas heterogéneas.

En particular, se utilizó la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) en modo de reflexión total atenuada (ATR) para estudiar la interacción líquido(reactivo)/sólido(catalizador) y en modo de reflectancia difusa (DRIFT) para el estudio de reacciones que ocurren en la interfase gas(reactivo)/sólido(catalizador).

Uno de los mayores desafíos de las espectroscopias *in-situ* es la identificación de las especies activas de la reacción, es decir, los intermediarios. Para tal fin se presenta en esta Tesis la implementación y desarrollo de la técnica de espectroscopia de excitación modulada (MES) en conjunto con el algoritmo de detección sensible de fase (PSD) para la detección sensible y selectiva de intermediarios de reacción. Más aún para obtener información cinética cuantitativa de las especies activas, es necesario el desarrollo de celdas espectroscópicas que se comporten como micro-reactores ideales. Por lo tanto, un aspecto primordial de esta Tesis es el diseño y fabricación de estos dispositivos.

En primer lugar se presenta el diseño, optimización y construcción de una celda/micro-reactor de ATR de flujo pasante para evaluar parámetros cinéticos intrínsecos de reacciones bajo condiciones de control químico en fase líquida. Esta celda se caracterizó teórica y experimentalmente en cuanto al flujo y transporte de reactivos. Se desarrollaron criterios para determinar los límites de transferencia de masa en función de números adimensionales característicos.

Esta celda optimizada se utilizó para estudiar la adsorción y oxidación de CO en fase acuosa sobre un film delgado de Pt depositado sobre el cristal de ATR por evaporización y sobre un lecho poroso de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados experimentales fueron ajustados utilizando un modelo micro-cinético de la reacción, obteniéndose las constantes cinéticas del sistema.

Se investigó la interacción de ácido oxálico con TiO<sub>2</sub> mediante estudios de adsorción en equilibrio y la aplicación de MES-PSD. Se pudieron identificar tres especies oxalato adsorbidas sobre la superficie del catalizador con diferentes estabilidades, determinando las velocidades relativas de adsorción y desorción.

Se estudió la descomposición de anhídrido acético (AA) en fase líquida sobre un heteropoliácido de Wells-Dawson. Los resultados mostraron que el AA reacciona con los sitios ácidos de Brønsted del catalizador, produciendo ácido acético, acetato y especie acilo, siendo esta última el intermediario clave en las reacciones de acilación de Friedel-Crafts; mientras que los co-productos (grupos acetatos) son espectadores de la reacción.

Finalmente, se estudió la reacción de hidrogenación de acetonitrilo (AN) en fase líquida sobre un catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando H<sub>2</sub> y D<sub>2</sub> como reactivos. Los resultados mostraron que el AN se adsorbe sobre las partículas de Pt y reacciona con el hidrógeno produciendo la especie imina, intermediario de la reacción. La posterior hidrogenación de la imina y reacciones de condensación generan di-etilamina, tri-etilamina y amoníaco; y iones etilamonio y amonio como productos de reacción. Se realizó un modelado simplificado de la reacción con el fin de obtener constantes cinéticas en condiciones de control químico.

En la segunda parte de esta tesis se estudiaron reacciones gas/sólido empleando comparativamente dos celdas de DRIFT, una comercial y otra diseñada, optimizada y construida en el marco de este trabajo.

La celda comercial de DRIFT se empleó para estudiar cualitativamente la reacción reversa de desplazamiento de gas de agua (R-WGS) sobre un catalizador modelo de Pd-Ga/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados de c-MES permitieron identificar intermediarios de reacción y postular que la especie formiato monodentado es el intermediario más reactivo. También se investigó la oxidación de CO sobre catalizadores basados en nanopartículas de oro soportados sobre diferentes óxidos (CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.62</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>2</sub>) utilizando análisis transitorios a alta velocidad de adquisición espectral y experimentos modulados. De esta manera se identificaron especies de CO adsorbido sobre Au y especies 'O-Au-CO' sobre las nano-partículas metálicas. Más aún, experimentos de TRS permitieron postular que el CO<sub>2</sub> inhibe la reacción de oxidación de CO ya que se adsorbe competitivamente en sitios O superficiales en la interfase metal-soporte generando especies carbonatos. Las evoluciones temporales de las señales IR se ajustaron satisfactoriamente empleando un modelo micro-cinético que tiene en cuenta el mecanismo de reacción y la inhibición por CO<sub>2</sub>.

Finalmente, se realizó un análisis crítico de las ventajas y desventajas de diferentes factores que afectan el desempeño de la celda comercial de DRIFT. Debido a los problemas presentes en esta celda comercial y con el objetivo de obtener información cuantitativa en estudios *operando* se diseñó y construyó una nueva celda micro-reactor de DRIFT acoplada a un espectrómetro de masas (MS) para la adquisición simultánea de datos espectroscópicos y cinéticos cuantitativos. La nueva celda se caracterizó experimental y teóricamente



demostrando que puede comportarse como un reactor ideal de flujo pistón y que no presenta gradientes de temperatura dentro del lecho catalítico. Asimismo, se determinaron los límites operacionales en los cuales no estarán presentes limitaciones a la transferencia de materia, es decir en condiciones de medición bajo control químico. Para validar la utilidad de esta celda se estudió la oxidación de CO sobre un catalizador de Au/CeO<sub>2</sub>. Se midió la conversión vs temperatura durante una curva de *light-off* y se demostró que estas medidas son idénticas a las obtenidas en un micro-reactor tubular convencional. Se realizaron experimentos transitorios, cuantificando las especies adsorbidas sobre el catalizador, demostrando la capacidad analítica de este sistema experimental.

Se espera que los resultados presentados en esta Tesis Doctoral permitan sentar las bases para el desarrollo de metodologías cuantitativas para la determinación de velocidades de reacción verdaderas de procesos superficiales, tanto en fase líquida como gas, empleando técnicas de espectroscopia molecular en estudios *operando*.



# Índice

---

	Índice
<b>Agradecimientos</b>	i
<b>Resumen</b>	iii
<b>Índice</b>	vii
<b>Nomenclatura</b>	xiii
<b>Capítulo 1. Introducción y objetivos</b>	
1.1 Contexto	2
1.2 Diseño y análisis de micro-reactores y celdas espectroscópicas	7
1.3 Objetivos	23
1.4 Referencias	23
<b>Capítulo 2. Experimental</b>	
2.1 Espectroscopia infrarroja	30
2.1.1 Definiciones y teoría	31
2.1.2 Técnicas utilizadas	32
2.1.3 Espectroscopia IR por transformada de Fourier (FTIR)	34
2.2 Espectroscopia infrarrojo de Reflexión Total Atenuada (ATR-FTIR)	35
2.2.1 Definiciones y teoría	36
2.2.2 Sistema experimental ATR	38
2.3 Espectroscopia infrarrojo de Reflectancia Difusa (DRIFT)	40
2.3.1 Teoría y definiciones	41
2.3.2 Sistema experimental DRIFT	43
2.4 Espectroscopia de Excitación Modulada (MES)	45
2.4.1 Fundamentos teóricos	46
2.4.2 Método de Detección Sensible a la Fase (PSD)	49
2.5 Referencias	52
<b>Capítulo 3. Diseño y límites operacionales de un micro-reactor espectroscópico de ATR-FTIR para el estudio de reacciones en la interfase líquido/sólido</b>	
3.1 Introducción	56
3.2 Experimental	57
3.2.1 Sistema experimental	57

	Índice
3.2.2 Simulaciones computacionales	58
3.2.2.1 Modelado y simulación fluidodinámica de la celda	58
3.2.2.2 Modelado y simulación de la transferencia de masa en la celda	58
3.3 Resultados y discusión	61
3.3.1 Diseño y optimización de la celda microfluidica de ATR	61
3.3.2 Caracterización del transporte de masa	64
3.3.3 Evaluación de los límites operacionales	68
3.3.3.1 Evaluación de los límites operacionales en un film no poroso	68
3.3.3.2 Evaluación de los límites operacionales en un lecho poroso	74
3.3.4 Casos de estudio: adsorción de CO sobre Pt y Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81
3.4 Conclusiones	83
3.5 Referencias	84

#### **Capítulo 4. Utilización de la celda optimizada de ATR-FTIR para el estudio de reacciones en la interfase líquido/sólido**

4.1 Introducción	88
4.2 Oxidación de CO sobre Pt/ZnSe y Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89
4.2.1 Experimental: Oxidación de CO sobre Pt/ZnSe y Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89
4.2.2 Resultados de la Oxidación de CO sobre Pt/ZnSe y Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90
4.3 Adsorción de ácido oxálico sobre TiO <sub>2</sub>	93
4.3.1 Experimental: Adsorción de ácido oxálico sobre TiO <sub>2</sub>	94
4.3.2 Resultados de la Adsorción de ácido oxálico sobre TiO <sub>2</sub>	94
4.3.2.1 Estudios de adsorción de ácido oxálico en equilibrio	94
4.3.2.2 Estudios de Espectroscopia de Excitación Modulada	95
4.3.2.3 Estudio y modelado de la adsorción/desorción de ácido oxálico en transitorio	96
4.4 Descomposición de anhídrido acético sobre un heteropoliácido de Wells-Dawson	101
4.4.1 Experimental: descomposición de anhídrido acético sobre un heteropoliácido de Wells-Dawson	101
4.4.2 Resultados de la descomposición de anhídrido acético sobre un heteropoliácido de Wells-Dawson	102
4.4.2.1 Estudio transitorio de descomposición de AA sobre HPA	102
4.4.2.2 Investigación de la descomposición de anhídrido acético sobre HPA mediante MES	105

	Índice
4.4 Conclusiones	110
4.5 Referencias	110
<b>Capítulo 5. Estudio ATR-FTIR <i>in-situ</i> de la hidrogenación de acetonitrilo sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	
5.1 Introducción	114
5.2 Experimental	117
5.2.1 Catalizador	117
5.2.2 Test catalítico	118
5.2.3 Estudios por ATR <i>in-situ</i>	118
5.3 Resultados y discusión	120
5.3.1 Caracterización del catalizador y resultados de la actividad catalítica	120
5.3.2 Estudios ATR <i>in-situ</i> de la adsorción e hidrogenación de AN sobre Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	121
5.3.2.1 Adsorción/Desorción de acetonitrilo	121
5.3.2.2 Hidrogenación de acetonitrilo	127
5.3.2.3 Hidrogenación de acetonitrilo utilizando D <sub>2</sub>	138
5.3.2.4 Mecanismo de reacción y modelado microcinético	142
5.4 Conclusiones	147
5.5 Referencias	147
<b>Capítulo 6. Detección selectiva de intermediarios de reacción en la interfase gas/sólido mediante DRIFT resuelto en el tiempo</b>	
6.1 Introducción	152
6.1.1 Estudio de la reacción Reversa de Desplazamiento de Gas de Agua (R-WGS)	153
6.1.2 Estudios de adsorción y oxidación de CO sobre catalizadores basados en nanopartículas de oro	153
6.2 Experimental	155
6.2.1 Estudio de la reacción Reversa de Desplazamiento de Gas de Agua (R-WGS)	155
6.2.3 Estudio de oxidación de CO sobre catalizadores de oro soportado	156
6.2.3.1 Catalizadores bimetálicos Oro-Iridio	156

	Índice
6.2.3.2 Catalizador de Au/Ce <sub>0,62</sub> Zr <sub>0,38</sub> O <sub>2</sub>	157
6.3 Resultados y discusión	157
6.3.1 Estudio de la reacción Reversa de Desplazamiento de Gas de Agua (R-WGS)	157
6.3.1.1 Adsorción y reacción de hidrógeno y dióxido de carbono sobre Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	157
6.3.1.2 Adsorción y reacción de hidrógeno y dióxido de carbono sobre Pd(Ga)/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	164
6.3.2 Estudio de la reacción de oxidación de CO sobre catalizadores de oro soportados	168
6.3.2.1 Oxidación de CO sobre Au-Ir/CeO <sub>2</sub>	168
6.3.3 Estudio de la oxidación de CO y desactivación reversible sobre Au/Ce <sub>0,62</sub> Zr <sub>0,38</sub> O <sub>2</sub>	174
6.3.3.1 Oxidación transitoria de las especies de CO	176
6.3.3.2 Rol de las especies carbonases adsorbidas: c-MES	180
6.3.3.3 Modelo de inhibición de CO <sub>2</sub>	182
6.4 Conclusiones	184
6.5 Referencias	184
<b>Capítulo 7. Diseño y optimización de una celda micro-reactor de DRIFT para la adquisición simultánea de datos espectroscópicos y cinéticos</b>	
7.1 Introducción	192
7.2 Experimental	193
7.2.1 Sistema experimental	193
7.2.2 Estudios de la oxidación de CO sobre Au/CeO <sub>2</sub>	194
7.3 Resultados y discusión	194
7.3.1 Análisis crítico de las características constructivas de la celda de DRIFT comercial (Harrick)	194

---

7.3.2 Diseño y optimización de una nueva la celda micro-reactor de DRIFT para la adquisición simultánea de datos cinéticos y espectroscópicos	200
7.3.3 Caracterización de la celda/micro-reactor	203
7.3.3.1 Medición de temperatura	203
7.3.3.2 Caracterización del transporte	204
7.3.4. Evaluación de los límites operacionales	209
7.3.4.1 Transferencia de masa y energía fluido-partícula es estado estacionario	209
7.3.4.2 Transferencia de masa y energía intra-partícula en estado estacionario	211
7.3.4.3 Transferencia de masa y energía en estado transitorio	212
7.3.4.4 Correlación de datos espectroscópicos y cinéticos	213
7.3.5 Caso de estudio: oxidación de CO sobre un catalizador de Au(1,87%)/CeO <sub>2</sub>	214
7.3.5.1 Medición de la curva de <i>light-off</i> para la oxidación de CO empleando la celda DRIFT	215
7.3.5.2 Adsorción de CO	216
7.3.5.3 Estudios transitorios de la oxidación de CO	218
7.4 Conclusiones	223
7.5 Referencias	223
<b>Conclusiones finales y perspectivas futuras</b>	<b>227</b>
<b>Anexo</b>	<b>233</b>
<b>Lista de publicaciones</b>	<b>239</b>



---

**Nomenclatura**

$A$	absorbancia
$a$	absortividad molar
$a_s$	área superficial externa por unidad de volumen( $m^2/m^3$ )
$a_v$	área superficial por unidad de volumen( $m^2/m^3$ )
$C$	concentración (mol/L)
$C_p$	capacidad calorífica (J/Kg K)
$D$	coeficiente de difusión ( $m^2/s$ ) dispersión (%)
$D_H$	diámetro hidráulico (m)
$D_p$	diámetro de poro (m)
$d_e$	espesor efectivo (m)
$d_p$	profundidad de penetración (m) tamaño de partícula (m)
$E$	amplitud de campo eléctrico (V/m)
$\Delta H_r$	calor de reacción (J/mol)
$I$	intensidad de radiación ( $W/m^2$ )
$j_D, j_H$	factores de Chilton-Colburn
$K$	coeficiente absorción
$K_{eq}$	constante de equilibrio
$k_a$	constante cinética de adsorción ( $M^{-1} s^{-1}$ )
$k_d$	constante cinética de desorción ( $s^{-1}$ )
$k_i$	constante cinética de reacción ( $s^{-1}$ )
$k_l$	coeficiente de transferencia de masa del líquido (m/s)
$k_g$	coeficiente de transferencia de masa del gas (m/s)
$l$	camino óptico (m)
$n$	índice de refracción
$p$	presión (Pa)
$Q_v$	caudal volumétrico ( $m^3/s$ )
$S$	señal de respuesta a un estímulo
$S^*$	coeficiente de dispersión
$U$	velocidad media (m/s)
$V$	volumen ( $m^3$ )

$V_p$	volumen de poro ( $\text{m}^3/\text{g}$ )
$v$	velocidad ( $\text{m/s}$ )
$R$	porción de luz reflejada
$h_f$	coeficiente de transferencia de energía gas-sólido ( $\text{W/m}^2 \text{ K}$ )

**Números adimensionales:**

$Bi$	Biot ( $Bi = \frac{k_a \Gamma_0 h}{D_i}$ )
$Ca$	Carberry ( $Ca = \frac{r_{obs}}{k_g a_s c_i^0}$ )
$Da$	Damköhler ( $Da = \frac{k_a \Gamma_0}{k_l}$ )
$Da_I$	Damköhler tipo I ( $Da_I = \frac{k_a \varepsilon^{-1} a_v \Gamma_0 L}{v_g}$ )
$K_D$	constante de equilibrio de desorción adimensional ( $\overline{K_D} = \frac{k_d}{k_a c_i^0}$ )
$Nu$	Nusselt ( $Nu = \frac{h d_p}{\lambda}$ )
$Pe$	Péclet ( $Pe = \frac{U h}{D_i}$ )
$Pr$	Prandtl ( $Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda}$ )
$Re$	Reynolds ( $Re = \frac{v \rho L}{\mu}$ )
$Sh$	Sherwood ( $Sh = \frac{k_l b}{D_{ef}}$ )
$Sc$	Shmidt ( $Sc = \frac{\mu}{\rho D_i}$ )

**Letras griegas:**

$\alpha$	factor geométrico ( $h/L$ )
$\beta$	es la capacidad de adsorción relativa ( $\beta = \frac{c_i^0 h}{\Gamma_0}$ )
$\gamma$	factor geométrico ( $\gamma = \frac{b}{L}$ )
$\mu$	viscosidad ( $\text{Pa s}$ )
$\Gamma$	concentración superficial ( $\text{mol/m}^2$ )
$\theta$	ángulo de incidencia ( $\text{rad}$ ) cubrimiento relativo ( $\Gamma/\Gamma_0$ )
$\lambda$	longitud de onda ( $\text{m}$ ) conductividad térmica ( $\text{W/m}^2 \text{ K}$ )

---

$\rho$	densidad (Kg/m <sup>3</sup> )
$\tau$	tiempo de residencia (s)
	tiempo adimensional ( $\frac{D_i}{h^2} t$ )
$\varphi$	retardo de fase (rad)
$\omega$	frecuencia angular (Hz)
$\varepsilon$	porosidad
$\phi$	módulo de Thiele ( $\phi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k_s a_v}{D_{ef}}}$ )
$\phi_{cl}$	módulo de Thiele para lecho poroso ( $\phi_{cl}^2 = \frac{\varepsilon^{-1} k_a a_v \Gamma_0 b^2}{D_{ef}}$ )
$\eta$	factor de eficiencia

**Sub índice:**

0	inicial o incidente
<i>ef</i>	efectivo
<i>M</i>	molecular



# Capítulo 1

---

## Introducción y objetivos

## 1.1 Contexto

La catálisis es una tecnología indispensable en el desarrollo de la economía y la sociedad moderna. Los procesos catalíticos se utilizan en las industrias química, de alimentos, farmacéutica, de automóviles y petroquímica entre otras. Cerca del 90 por ciento de los procesos químicos actuales son operados con catalizadores [1]. En los últimos años se encontraron nuevas aplicaciones en áreas emergentes como nanotecnología, celdas de combustibles, química verde, biotecnología, biorefinerías y energías alternativas.

La catálisis heterogénea es un área interdisciplinar que demanda la cooperación de científicos de diferentes disciplinas. Está basada en física y química del estado sólido, química e ingeniería de materiales, química teórica, cinética y mecanismos de reacción, e ingeniería de reacciones. Los procesos catalíticos son fenómenos complejos, los cuales deben ser optimizados para mejorar la productividad del sistema. La composición del material catalítico (fase activa, promotores y soporte), las propiedades estructurales (área superficial, tamaño de poro y de partícula), la naturaleza química de los materiales (acidez, basicidad, redox), el tratamiento previo a su utilización (reducción, oxidación, temperatura), el tipo de reactor (batch, continuo, flujo pasante, etc.) y las condiciones de reacción (temperatura, presión, solvente, pH, etc.) deben ser tenidos en cuenta.

El paso inicial y decisivo para llevar a cabo un proceso catalítico consiste en desarrollar un catalizador apropiado para la reacción de interés, para luego, elegir el tipo de reactor y optimizar las condiciones de operación. La forma convencional de encontrar un nuevo catalizador y de mejorar su desempeño consiste en general en ensayos de “prueba y error” (por ejemplo, probar entre los metales de transición disponibles, luego seleccionar un soporte adecuado y promotores, finalmente ajustar las condiciones de trabajo).

No obstante, la tendencia actual consiste en aproximarse a un diseño y optimización racional, haciendo uso de los recientes avances instrumentales y teóricos. Para esto se deben comprender los procesos fundamentales que ocurren en un sistema catalítico. Es decir, se debe identificar y monitorear las especies químicas involucradas en las reacciones y hallar relaciones entre la estructura y la reactividad. Sin embargo, identificar los intermediarios involucrados en la reacción química para dilucidar el mecanismo es difícil (directamente imposible en el caso de intermediarios adsorbidos sobre el catalizador) mediante métodos convencionales de análisis de productos tales como espectrometría de masas (MS) o cromatografía gaseosa (GC).

Es así, que el estado de los materiales catalíticos y el seguimiento de las especies químicas se puede llevar a cabo mediante la utilización de técnicas espectroscópicas adecuadas. Durante las últimas décadas se han realizado avances significativos en esta materia empleando técnicas de ciencias de la superficie en ultra-alto vacío ( $< 10^{-7}$  Pa) [2]. Estos estudios han permitido, por ejemplo, identificar especies químicas superficiales, caracterizar el estado químico de los sitios catalíticamente activos, e incluso realizar medidas de constantes cinéticas (*e.g.* energías de activación). A partir de la información espectroscópica cualitativa (intermediarios y etapas elementales del mecanismo de reacción) y cuantitativa (variables termodinámicas y cinéticas), se puede desarrollar un modelo predictivo en el marco de la aproximación microcinética [3]. Contando con esta información es posible retroalimentar el modelo, diseñar nuevos y mejores materiales catalíticos, como así también controlar, predecir y optimizar las condiciones operativas. Un ejemplo clásico de esta aproximación se encuentra en la síntesis de amoníaco [1,3].

Sin embargo, la mayoría de los procesos catalíticos industriales se llevan a cabo en condiciones de alta presión y temperatura. Debido a esto, la caracterización espectroscópica del material en condiciones suaves (alto vacío, bajas temperaturas) puede conducir a resultados que no puedan correlacionarse con la información obtenida en reactores operando en condiciones reales, ya que pueden existir importantes cambios estructurales y químicos en el catalizador. Para subsanar este problema, desde un punto de vista fundamental, el objetivo de la caracterización de un catalizador debería ser examinar el mismo bajo condiciones reales de reacción con las técnicas espectroscópicas adecuadas. En este sentido, las técnicas de espectroscopia infrarrojo (IR), UV-visible, Mössbauer, absorción de rayos X (EXAFS, XANES), difracción de rayos X (XRD), resonancia magnética nuclear y electrónica (NMR y EPR), entre otras, son herramientas adecuadas para "mirar dentro del reactor", es decir, para estudiar la reacción y/o el catalizador bajo condiciones reales de reacción, dando lugar a las denominadas espectroscopias *in-situ* [4]. Adicionalmente, se puede medir la distribución de productos a la salida del reactor mediante una técnica analítica adecuada (por ejemplo, GC o MS) para, de esta forma, correlacionar datos espectroscópicos con resultados cinéticos. En este caso se dice que las espectroscopias trabajan en modo *operando* [5-11]. Obtener datos espectroscópicos y cinéticos en la misma celda y bajo las mismas condiciones de reacción es de esencial importancia, ya que, sólo de esta forma se puede decir que el catalizador se encuentra "trabajando".

En este contexto, la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una de las herramientas experimentales fundamentales para la investigación en catálisis heterogénea,

ya que permite la identificación y monitoreo de especies superficiales [12,13]. Para el estudio de reacciones que ocurren en la interfase gas(reactivo)/sólido(catalizador) se emplean comúnmente las técnicas de transmisión y reflectancia difusa (DRIFT) [12], mientras que la técnica más adecuada para determinar la interacción líquido(reactivo)/sólido(catalizador) es la espectroscopia IR en modo de reflexión total atenuada (ATR-FTIR) [14,15]. Adicionalmente, la factibilidad técnica de obtener espectros de IR a altas velocidades de adquisición (normalmente en el orden de los microsegundos, pero llegando al nanosegundo en modo “step-scan”), hace de la espectroscopia FTIR una poderosa herramienta para realizar estudios espectroscópicos resueltos en el tiempo.

Recientemente se han comenzado a emplear todas las ventajas técnicas de la espectroscopia IR para estudiar la reacción y el catalizador en condiciones operativas reales (*i.e.* alta presión y temperatura, fase condensada, etc.) de tal suerte de obtener información relevante para discernir entre espectadores e intermediarios. Es así que varios grupos de investigación han realizado un valioso esfuerzo para desarrollar técnicas de espectroscopia IR en modo *operando* para obtener datos cinéticos cuali- y cuantitativos. Por ejemplo, el empleo de una celda/micro-reactor de DRIFT para estudios en condiciones reales de reacción permitió determinar simultáneamente la actividad y selectividad, cuantificando la evolución de los reactivos y productos en la fase gas a la salida de la celda, e identificar los intermediarios de reacción superficiales durante la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) [16-18].

A pesar de los recientes avances técnicos, la interpretación de los datos espectroscópicos, particularmente en el caso de la espectroscopia IR en medidas *in-situ/operando*, sigue siendo un trabajo de enorme dificultad debido a la complejidad de los sistemas catalíticos. Esto se debe a que la aplicación de estas metodologías, usualmente, no permite la detección selectiva de las especies superficiales intermediarias de la reacción, es decir las especies activas. Asimismo, los espectros IR colectados en experimentos llevados a cabo bajo condiciones reales de reacción poseen una complejidad extrema ya que se registran simultáneamente señales provenientes del catalizador mismo, del solvente, reactivos y productos, y de especies superficiales “espectadoras”, junto con las señales de las especies activas, las cuales son usualmente mucho más débiles que las anteriores. Por estos motivos, son ampliamente utilizadas las técnicas de análisis de transitorios para identificar y obtener datos cinéticos de especies activas.

Como ejemplos de experimentos en régimen transitorio utilizados se encuentran: el método de relajación [19], el análisis temporal de productos (TAP) [20], el análisis del transitorio isotópico en estado estacionario (SSITKA: *steady state isotopic transient kinetics analysis*)



[21,22] y, más recientemente desarrollada, la espectroscopia de excitación modulada (MES) [19]. El primero consiste en cambiar algún parámetro de sistema en ee, como la concentración de un reactivo, y seguir la evolución de las distintas señales en el tiempo, de tal forma poder distinguir entre especies intermediarias y espectadoras de la reacción y obtener datos cinéticos del sistema. El análisis temporal de productos (TAP) se basa en experimentos de pulsos cortos de gases cuidadosamente seleccionados para obtener la mayor respuesta del sistema [20]. La técnica de SSITKA consiste en cambiar la composición de alimentación de un reactivo por otro marcado isotópicamente y seguir la evolución temporal de los productos marcados isotópicamente durante el transitorio por MS, al mismo tiempo que se sigue el cambio de los cubrimientos superficiales a partir del desplazamiento de las banda IR. En este caso, si el sistema catalítico se encuentra operando en estado estacionario bajo condiciones de control químico, la perturbación del sistema por el cambio de reactivos marcados isotópicamente no cambia el potencial químico del sistema (excepto en los experimentos con deuterio donde el efecto cinético isotópico es importante). Esta técnica se ha empleado exitosamente para el estudio de diversos mecanismos de reacción, particularmente con reactivos en fase gas, combinando una celda de DRIFT con detección de espectrometría de masas, por ejemplo para el estudio de la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) [22].

Por otra parte, y más recientemente se viene desarrollando una técnica novedosa de perturbación del estado estacionario, pero de forma periódica, denominada espectroscopia de excitación modulada (MES) [19]. Los experimentos de MES se basan en la perturbación de un sistema en ee por una variación periódica de un parámetro (o estímulo) cuidadosamente elegido, tal como la temperatura, presión, o concentración de un reactivo. Por lo tanto, todas las especies del sistema que son afectadas por este parámetro, también cambiarán periódicamente con la misma frecuencia. El análisis de las señales (espectros) obtenidas luego de perturbar periódicamente un sistema puede ser realizado mediante técnicas cualitativas, *e.g.* correlación 2D [23], y cuantitativas, *e.g.* de respuesta frecuencial en el marco de la teoría del control de sistemas [24]. Adicionalmente, Baurcht y Fringeli [19], han introducido el análisis espectral de sistemas modulados mediante la técnica de detección sensible a la fase (PSD, *phase-sensitive detection*), lo cual permite separar selectivamente las señales de los intermediarios de reacción y diferenciarlas de las señales estáticas del catalizador, del solvente y de las especies espectadoras de la reacción [25-29]. Asimismo, el análisis por PSD permite evaluar en forma exacta la amplitud y el retardo de fase de las señales de las especies intermediarias. Estos, contienen implícitamente información de las constantes cinéticas de las etapas elementales de la reacción [30-32].

No obstante, hasta el momento esta incipiente metodología no se ha generalizado/formalizado para realizar medidas cuantitativas en condiciones operativas reales y bajo control químico, es decir estudios MES-*operando*. Para tal fin, es necesario llevar a cabo un desarrollo riguroso de los micro-reactores espectroscópicos para determinar el/los rango/s de trabajo bajo los cuales se puedan obtener datos cinéticos valederos durante experimentos transitorios o de modulación, aplicando los modelos desarrollados en el marco de la ingeniería de las reacciones química [33-35], incluyendo conceptos fundamentales de transferencia de materia y energía [36], de cinética química [37] y de microfluídica [38-44]. Como se detallará luego, este es uno de los objetivos principales de la presente Tesis.

Por lo tanto, el diseño de la celda espectroscópica donde la muestra es pre-tratada y estudiada bajo condiciones de reacción es extremadamente importante. No obstante, no existe una celda para todos los propósitos, y cada grupo de trabajo adquiere o desarrolla su propia celda en función del estudio que desea realizar. Las celdas espectroscópicas utilizadas para estudiar reacciones catalíticas deberían comportarse como un reactor ideal para simplificar el análisis posterior de los resultados alcanzados y, poder así, correlacionar los resultados espectroscópicos con los datos cinéticos obtenidos. En este sentido, en un trabajo reciente Meunier [45] realizó una revisión de las celdas espectroscópicas más empleadas para estudios *operando*. Entre las consideraciones generales para el diseño de celdas que se asemejen a reactores ideales, se debe tener en cuenta que existe un compromiso entre permitir que la onda electromagnética llegue al catalizador para ser analizado y mantener la geometría del lecho catalítico para controlar apropiadamente la temperatura y el flujo de reactivos. Es así, que la mayoría de las celdas diseñadas presentan algún problema (como gradientes de temperatura y/o concentración, canalizaciones, puntos calientes, volumen muerto, tiempo de residencia muy grande, etc.) que dificulta la adquisición de resultados cinéticos valederos.

De acuerdo a nuestro relevamiento bibliográfico, para el caso de la espectroscopia IR en modos ATR y DRIFT, no se observan reportes de celdas que cumplan con todos los requisitos necesarios para realizar estudios *in-situ* y *operando*. Además, las caracterizaciones que se informan en los trabajos no brindan datos claros y cuantitativos en forma explícita, por lo que los lectores no pueden hacer su propio juicio sobre el correcto funcionamiento de la celda/micro-reactor.

En este contexto, resulta necesario diseñar, optimizar y caracterizar celdas/micro-reactores que permitan realizar estudios *in-situ* y *operando* en sistemas gas/sólido y líquido/sólido seleccionados. El correcto desarrollo de la celda debe garantizar que la reacción en estudio se encuentre bajo control químico y para así poder obtener datos cuantitativos valederos. De

todo lo anterior surge la necesidad de contar con celdas optimizadas para aplicar técnicas espectroscópicas novedosas que permitan pasar de un análisis cualitativo a uno cuantitativo de modo tal de estudiar los mecanismos de reacción y obtener datos cinéticos valederos de etapas elementales de reacción. La obtención de mecanismos de reacción y constantes cinéticas permitirá mejorar los catalizadores existentes y diseñar nuevos materiales más eficientes, como así también, realizar un modelado microcinético con el fin de predecir y controlar el comportamiento de un sistema catalítico.

## 1.2 Diseño y análisis de micro-reactores y celdas espectroscópicas

Como se explicó anteriormente, la principal ventaja de realizar estudios *in-situ* es que permiten obtener información de los intermediarios de reacción adsorbidos en el catalizador en condiciones reales de reacción. Si, al mismo tiempo, se mide la conversión de reactivos y la distribución de productos (*i.e.* espectroscopias *operando*) es posible correlacionar directamente los datos espectroscópicos con los resultados cinéticos obtenidos.

Para lograr estos objetivos, el diseño de la celda-reactor donde el catalizador es depositado para ser estudiado espectroscópicamente es de fundamental importancia para obtener resultados con significado químico. Por tal motivo deben definirse una serie de criterios o condiciones a cumplir, las cuales se detallan a continuación: (a) el flujo de reactivos dentro de la celda debe estar perfectamente controlado, (b) no deben existir canalizaciones ni by-pass del lecho catalítico, (c) no debe haber gradientes de temperatura, (d) el transporte de masa debe estar caracterizado si se desean realizar estudios cuantitativos, (e) tener en cuenta efectos del haz (*e.g.* puntos calientes), (f) considerar efectos sobre la preparación de la muestra (*e.g.* discos de polvos compactados), (g) evitar componentes catalíticamente activos de la celda, entre otras. Un diseño defectuoso puede llevar a canalizaciones, gradientes de temperatura y/o problemas de transferencia de masa, con la consecuencia de obtener resultados erróneos.

En este sentido, los micro-reactores espectroscópicos para estudiar reacciones catalíticas heterogéneas empleando reactivos en fase gas son los que se encuentran más desarrollados, mientras que los estudios en fase líquida se encuentran aún poco desarrollados, debido a que los problemas antes mencionados se acentúan en la fase condensada. Dentro de los reactores espectroscópicos desarrollados para estudiar reacciones en la interfase gas/sólido, los más comunes son: celdas de Raman [46], UV-vis [47], XAS [48-50] (espectroscopia de absorción de rayos X), XRD (difracción de rayos X) [48], UV-vis/Raman [51-53], transmisión FTIR [54-67] y DRIFT [68-73].

En el caso de los micro-reactores *operando* para realizar estudios de UV-Vis, Raman, XRD y XAS tienen la ventaja de que pueden ser construidos con sólidos que absorben débilmente la radiación electromagnética correspondiente, como por ejemplo cuarzo. Esta ventaja permite que la medición espectroscópica pueda realizarse a través de un reactor tradicional de cuarzo, en el cual los fenómenos de transferencia no deberían limitar la reacción [47].

Por ejemplo, Bañares et al. [46] diseñaron una celda de reacción para realizar estudios *operando* combinando Raman con detección por cromatografía de gases. La celda consiste en un reactor de lecho fijo de cuarzo donde el catalizador es contenido por tapones de lana de cuarzo en ambos extremos. La sección de flujo del reactor es cuadrada, con caras planas de calidad óptica. En la disposición experimental utilizada, la celda es calefaccionada al igual que los gases previo al ingreso a la celda con el fin de evitar gradientes de temperatura. Este sistema se empleó para estudiar, por ejemplo, el rol de los diferentes sitios y estructuras de un catalizador soportado de  $V^{5+}/CeO_2$  durante la dehidrogenación oxidativa de etano, entre otros. La conversión fue medida on-line con un GC y comparada con la obtenida en un reactor tradicional, obteniendo una buena correlación entre ambos.

Weckhuysen et al. [47] diseñaron un sistema experimental en donde se introduce una sonda de UV-vis en un reactor tubular tradicional, para obtener espectros de un catalizador trabajando en una reacción gas/sólido a elevadas temperaturas y presión ambiente. Adicionalmente, la composición de los gases a la salida del reactor fue monitoreada por MS. Mediante esta disposición estudiaron la dehidrogenación de alcanos livianos sobre catalizadores de óxidos metálicos y, también, la descomposición de  $NO_x$  sobre zeolitas Cu-ZSM-5.

Asimismo, se ha demostrado la ventaja de combinar dos o más técnicas espectroscópicas en un reactor catalítico, lo cual ofrece la posibilidad de obtener información complementaria en forma simultánea del mismo catalizador bajo condiciones de reacción idénticas.

Por ejemplo, las combinaciones de distintas técnicas espectroscópicas como las basadas en rayos-X (EXAFS, XRD, SAXS) con espectroscópicas vibracionales (como Raman o IR) y técnicas cuantitativas de la fase gas (MS o GC) son particularmente atractivas para relacionar estructura-actividad en estudios catalíticos. En el ERSF (*The European Synchrotron Radiation Facility*) [48] diseñaron una celda para realizar estudios en forma simultánea de técnicas basadas en rayos-X, DRIFT y medición on-line mediante MS. La celda está basada en una celda comercial de DRIFT (Spetrattech), donde los gases ingresan a un domo y son forzados a pasar a través del lecho catalítico. La radiación IR es enfocada en la parte superior

---

del lecho, mientras que las paredes del reactor son de carbón vítreo para permitir la transmisión de los rayos X. Como ejemplo de aplicación de DRIFT/EXAFS/MS en forma simultánea, se estudió la oxidación de CO y reducción de NO sobre un catalizador de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Posteriormente, la celda se utilizó para realizar estudios *operando* simultáneamente de DRIFT/MS/XAS de la oxidación selectiva de alcohol crofílico a crotonaldehído sobre catalizadores de nanopartículas de Pd soportadas sobre óxidos de sílice y alúmina [49].

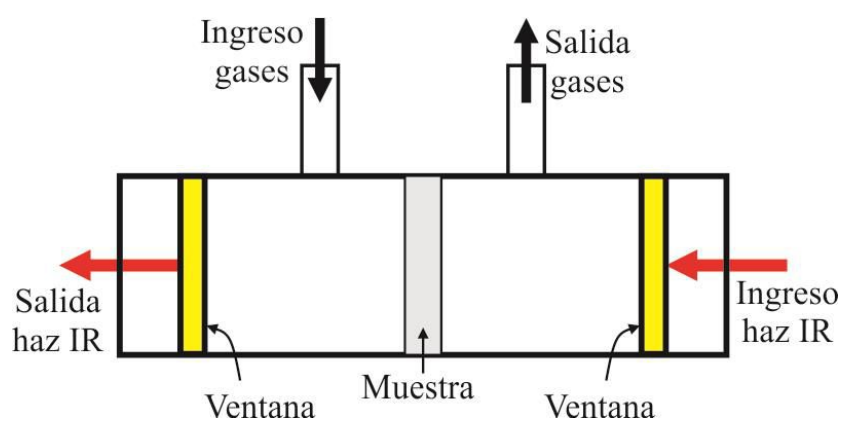
Muy recientemente, Chiarello et al. [50] reportaron el diseño de una celda para realizar estudios combinados de XAS y DRIFT. La diferencia fundamental de esta celda con las otras descritas, es que utiliza una sola ventana transparente a la radiación IR y los rayos-X en contacto con la muestra. La celda fue construida en acero inoxidable y diseñada para representar un reactor flujo pistón. Además, se redujeron los volúmenes muertos para realizar cambios rápidos de reactivos y estudios modulados. La temperatura es controlada por medio de una termocupla ubicada en el lecho catalítico y es calefaccionada mediante dos cartuchos calefactores que permitieron trabajar hasta 773 K. Estudiaron la adsorción y oxidación de CO y H<sub>2</sub> sobre un catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En el grupo de Weckhuysen [51], se diseñó un reactor de cuarzo para estudiar un catalizador en forma de polvo combinando Raman, UV-Vis y MS. El reactor consiste en un tubo de 6 mm de diámetro externo y 1 mm de diámetro interno con una sección especial cuadrada, en donde las paredes del reactor están hechas de cuarzo de grado óptico. Normalmente, se colocan 300 mg de catalizador en el reactor formando un lecho, el cual queda fijado por una rejilla de vidrio justo debajo de la ventana óptica. Este diseño se empleó para estudiar la dehidrogenación de propano a propeno sobre un catalizador de óxido de cromo depositado sobre alúmina. De hecho, esta celda puede ser utilizada para realizar estudios UV-vis, Raman o análisis de rayos-X en forma separada o simultánea.

Brückner et al. [52] utilizaron un reactor tubular de cuarzo para realizar estudios *operando* combinados de Raman/UV-vis/EPR. El diseño consistió en un vaso dewar de doble pared de cuarzo, donde la muestra es calentada mediante un gas pre-calentado (N<sub>2</sub>). El lecho catalítico fue localizado en la cavidad metálica del EPR. La medición UV-vis, se realizó por medio de una sonda ubicada dentro del lecho; mientras que el láser Raman fue enfocado desde afuera del reactor en forma perpendicular a la dirección axial del mismo, a través de un hoyo en la cavidad del EPR. Además, se colocó una termocupla dentro del lecho catalítico para controlar la temperatura. Mediante esta disposición experimental se estudió la dehidrogenación oxidativa de propano sobre un catalizador de vanadia-titania.

Una de las técnicas más ampliamente utilizada es la espectroscopia IR por las ventajas que se mencionaron anteriormente. Se han desarrollado y empleado una gran cantidad de celdas de IR para estudios *in-situ* y *operando*. Una revisión exhaustiva puede encontrarse en el trabajo de Ryzkowski [12]. Por brevedad, a continuación se detallan los trabajos más relevantes para los objetivos de esta Tesis.

Una de las primeras celdas para estudios IR *in-situ* fue reportada hace más de cinco décadas atrás. En un trabajo pionero, Eischenes et al. [53] estudiaron la quimisorción de CO sobre Pt, Pd y Ni soportados sobre sílice en función del cubrimiento en una celda de transmisión. Los autores diseñaron la celda para poder estudiar el sistema en un rango amplio de temperaturas y presiones. En ese entonces señalaron la posibilidad futura de realizar estudios de especies quimisorbidas durante el transcurso de la reacción. Cabe destacar que los términos *in-situ* y *operando* fueron introducidos muchos años después.



**Figura 1.1:** Esquema simplificado de una celda de transmisión.

El diseño más común de celdas de transmisión calefaccionadas para estudios *in-situ* constan de un disco de catalizador comprimido y colocado en posición normal al flujo de gases y a la dirección del haz de IR (Figura 1.1). Esta celda ha sido utilizada ampliamente en nuestro laboratorio para investigar los mecanismos de reacción de hidrogenación de dióxido de carbono a metanol sobre catalizadores de paladio soportados en sílice y promovidos con óxido de galio a baja (1 bar) y mediana presión (7 bar). [54-60].

No obstante, como resulta evidente, este diseño de celda no permite correlacionar las especies superficiales con la actividad y selectividad puesto que presentan problemas de by-pass y recirculación de gases, creando films estancos alrededor de la superficie del catalizador. Sin embargo, algunos grupos han reportado la posibilidad de realizar estudios *operando* en celdas

de transmisión donde se ha minimizado el volumen y forzado la convección a través de la pastilla. Por ejemplo, Wachs et al. [61] diseñaron una celda para realizar estudios IR *in-situ* que opera como un reactor catalítico de lecho fijo y en la cual conectaron un GC para analizar la distribución de productos a la salida de la celda. Esta celda consiste en un tubo de acero inoxidable con puertos de ingreso/egreso colocados de tal forma de minimizar los volúmenes muertos. Las muestras de catalizador en polvo son presionadas contra un disco perforado de acero inoxidable, el cual es colocado dentro de la celda y sellado por medio de sellos tipo VCR. Adicionalmente, la celda puede ser calefaccionada por medio de una cinta calefactora y la temperatura es controlada por medio de una termocupla en contacto directo con el catalizador. Según los autores, este diseño permitió mitigar los problemas de transferencia de masa observados en celdas de transmisión tradicionales y estudiaron de esta forma la oxidación de metanol sobre varios catalizadores de óxido de metal soportados.

Por otro lado, Disselkamp et al. [62] han reportado el diseño de una celda donde minimizaron el volumen interno y los gradientes de temperatura. El reactor fue mecanizado en un bloque de tungsteno y el diámetro interno del reactor y de las conexiones de ingreso y salida es de 1 mm, resultando en un tiempo de residencia de 1 s, para un caudal de 50 mL/min, lo cual permite un rápido intercambio de reactivos. Adicionalmente, agregaron un tubo para precalentar los gases y que estos ingresen a la celda a la temperatura establecida. Realizaron la medición de las temperaturas de los gases y la del cuerpo de la celda, obteniendo idéntico valores para bajas temperaturas. Sin embargo, para temperaturas de ~400 K, la diferencia de temperatura fue de ~25 K. Esta diferencia de temperatura fue atribuida a pérdidas por radiación a través de las ventanas transparentes al IR utilizadas. La capacidad de la celda para realizar estudios FTIR-SSITKA fue demostrada para el intercambio isotópico de CO<sub>2</sub> sobre un catalizador de  $\gamma$ -alúmina a 298 K.

En el grupo de Daturi, llevan más de tres décadas trabajando con espectroscopia IR aplicada a catálisis y han desarrollado varias celdas de transmisión para diferentes usos. La primer celda desarrollada fue utilizada para estudiar la síntesis de metanol sobre un catalizador de Cu/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a 523 K y bajo una presión de 10 bar de CO+H<sub>2</sub> [64]. Hace una década, desarrollaron una celda de transmisión de pequeño volumen (0,12 cm<sup>3</sup>) donde el flujo de gases es paralelo a la "pastilla" de catalizador [63]. El haz de IR atraviesa la muestra como en las celdas tradicionalmente utilizadas. Los autores mencionan que esta forma de trabajo crea una condición experimental muy similar a un monolito, ya que los gases no atraviesan la muestra, sino que fluyen tangencialmente. Sin embargo, no mencionan que si se trabaja con caudales altos, los gases pueden escapar de la celda sin reaccionar e imposibilitando poder

---

alcanzar altas conversiones. Esta celda fue utilizada para estudiar el mecanismo de formación y reducción de nitratos sobre un catalizador de Pt-Rh/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Más recientemente, el mismo grupo reportó el desarrollo de una celda-reactor de transmisión para el estudio de catalizadores en forma de monolitos [65]. La celda consiste en una cámara de reacción de forma cilíndrica rodeada de un horno calefactor controlado electrónicamente. El monolito se coloca dentro de la cámara de reacción y es fijado por medio de lana de vidrio. El haz de IR ingresa y egresa de la celda a través de ventanas de KBr, las cuales están refrigeradas por un sistema de agua, y atraviesa el monolito en forma transversal al flujo de gases. Luego de analizar la actividad SCR (Reducción Catalítica Selectiva) en estado estacionario en condiciones industriales, los autores estudiaron la quimisorción de NH<sub>3</sub> en función de la temperatura y la subsecuente reacción SCR de NO+O<sub>2</sub> con especies amoníaco e ion amonio quimisorbidos sobre un catalizador de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiMgO<sub>x</sub>. Las especies fueron seguidas en el tiempo mediante IR y un espectrómetro de masas conectado a la salida de la celda, obteniendo un perfecto acuerdo entre las señales de IR y MS en función del tiempo. Con los resultados obtenidos, calcularon la constante de primer orden para la reacción en estudio teniendo en cuenta la pérdida de eficiencia debido a la transferencia de masa externa y la difusión interna entre los poros. El coeficiente de transferencia externo y la difusión efectiva fueron estimados para determinar el módulo de Thiele y el factor de eficiencia. Luego de la corrección, las constantes calculadas coinciden con las obtenidas con un catalizador en forma de polvo. Cabe destacar, que si la corrección no es realizada, las constantes difieren en un 25%, es decir, que la reacción en estudio en el reactor monolítico no es operada en control químico.

Para el caso de una celda de transmisión donde se utilizan pastillas auto-soportadas de catalizador, el grupo de Daturi [66] estudió el efecto de la formación de la pastilla y su porosidad final en la eficiencia catalítica de una reacción. El proceso de formación de la pastilla inevitablemente, provoca un cambio en la morfología y la porosidad de la muestra. La porosidad es un factor que afecta la eficiencia en un catalizador en forma de pellet, ya que está relacionada con el área específica y la difusión efectiva del mismo. Este último parámetro se relaciona en forma directa con el módulo de Thiele (relación entre velocidad de reacción y difusión interna), afectando así el factor de eficacia. Los autores realizaron medidas de tamaños de poros y distribución de poros, para diferentes presiones utilizadas para formar pellets de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-sepiolita. Luego estudiaron la reacción de reducción de NO en presencia de NH<sub>3</sub> en un micro-reactor tradicional y una celda-reactor *operando*, obteniendo resultados similares en ambos. Con los resultados obtenidos, calcularon la eficiencia de la



reacción en función de la presión utilizada para generar los pellets y el tamaño de los mismos determinando que la eficiencia se ve fuertemente afectada por el proceso de pastillado. Finalmente, concluyeron que se debe tener un especial cuidado en su formación y que para presiones menores de  $1 \text{ ton/cm}^2$  la estructura de poros prácticamente no se ve alterada y no hay cambios en la eficiencia catalítica. Este es un punto que resulta muy importante ya que ilustra uno de los problemas intrínsecos más significativos de la metodología en modo de transmisión, puesto que algunos materiales son particularmente difíciles de "pastillar" a menos que se utilicen presiones relativamente altas que pueden afectar su morfología.

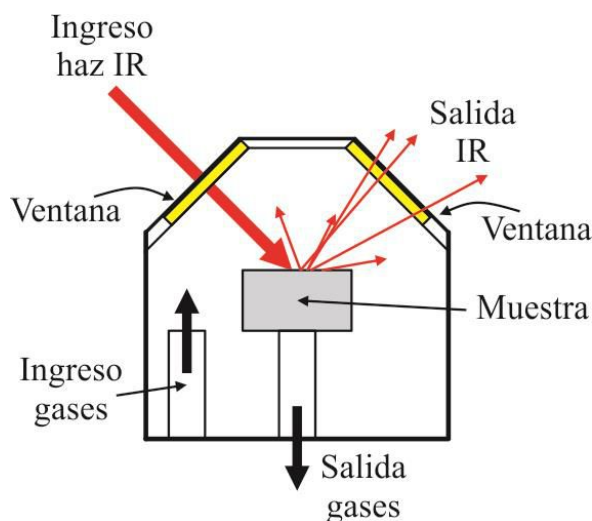
En el grupo de Bell [67], han desarrollado una celda de pequeño volumen para trabajar a temperaturas moderadas ( $< 523 \text{ K}$ ). La celda posee una tapa superior y una inferior, y entre estas se colocan: dos sellos, dos ventanas de  $\text{CaF}_2$ , el porta muestra y la pastilla de catalizador. La pastilla queda fijada a las ventanas que hacen de pared a la celda-reactor determinando un volumen de  $0,4 \text{ cm}^3$ , dando un tiempo de residencia de décimas de segundo para caudales de  $\sim 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ ; lo cual permite realizar estudios transitorios rápidos. La celda posee 3 conexiones: dos para el ingreso y egreso de gases y una para colocar una termocupla. El flujo de gases se da en forma paralela a la pastilla, mientras que el haz de IR la atraviesa transversalmente. En el porta-muestra cortaron unas ranuras para permitir la distribución del flujo de gases alrededor del catalizador y mejorar el mezclado de gases. Sin embargo, al igual que en la celda de Daturi et al. [63], los autores no tienen en cuenta que los gases pueden salir de la celda sin entrar en contacto con el catalizador, impidiendo alcanzar altas conversiones. Esta celda fue utilizada para estudiar la síntesis de carbonato de dimetilo a partir de metanol y  $\text{CO}_2$  sobre un catalizador de  $\text{ZrO}_2$  [75] y la síntesis de metanol a partir de  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  sobre catalizadores de  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  y  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  [76].

En las celdas de transmisión, la muestra consiste en 1-100 mg de catalizador comprimido en un disco de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  de superficie y unas décimas de milímetros de espesor. Como se mencionó, un problema de este proceso es que el catalizador puede sufrir cambios debido a la presión ( $1 \text{ ton/cm}^2$ ) que es sometida para realizar la "pastilla". La radiación IR atraviesa la muestra siendo absorbida por las especies adsorbidas, los solutos presentes y el catalizador mismo, por lo que la absorptividad de la muestra debe ser débil para poder utilizar esta técnica [12]. De lo contrario, la radiación es absorbida por el catalizador sin llegar al detector. Debido a la alta absorbancia de la muestra, la relación S/N, generalmente, es mejor que en otros modos de IR. Esta técnica se ha utilizado para cuantificar y relacionar en forma lineal especies adsorbidas o solutos en fase gas en función de la absorbancia.

---

En el caso de la espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa (DRIFT), el catalizador se utiliza en forma de polvo con una preparación mínima, evitando así posibles modificaciones del material. El haz de IR solo “penetra” aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  (dependiendo del material), por lo que solo una pequeña porción de la muestra es estudiada. De este modo, las principales ventajas frente a transmitancia, son que no se necesita preparación de la muestra o catalizador (excepto una pequeña molienda en mortero, si las partículas son muy grandes) y que se pueden estudiar muestras con alta absorptividad. Una desventaja es que al ser menor la absorbancia de la muestra, la relación S/N no es tan buena como en el caso de transmisión. Usualmente DRIFT era considerada como una técnica cualitativa. No obstante, se ha demostrado que puede ser una herramienta cuantitativamente precisa para estudios *operando*, siempre que se utilice una transformación adecuada de la intensidad difusa y se realice una curva de calibrado relacionando la concentración de un soluto o una especie adsorbida con la intensidad de la señal [21].

Meunier et al. [68] modificaron una celda comercial de DRIFT (Spectratech®) para evitar el *by-pass* de los gases en la unión de la copa donde se coloca en el lecho catalítico y el cuerpo de la celda. Esta celda se cierra mediante un domo que contiene las ventanas transparentes a la radiación IR. El gas ingresa por un orificio de la celda, fluye entre el cuerpo de la celda y el domo, y es forzado a atravesar el lecho catalítico desde arriba. En la Figura 1.2 se muestra un esquema simplificado de la celda. Los autores utilizaron la oxidación de CO como reacción *test* y demostraron que en la celda original existía un *by-pass* del 80% de los gases de reacción, alcanzando un 20% de conversión como máximo, mientras que con el nuevo diseño pudieron alcanzar el 100% de conversión. Los autores aseguran que la cámara de reacción (la copa donde el catalizador es depositado) se comporta como un reactor flujo pistón y que la concentración gaseosa en el lecho catalítico es homogénea, ya que el producto gaseoso de la reacción ( $\text{CO}_2$ ) pudo ser seguido mediante MS y DRIFT obteniendo resultados idénticos. Además, realizaron experimentos de DRIFT-MS-SSITKA para estudiar la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) sobre un catalizador de Pt/CeO<sub>2</sub> y poder así, caracterizar mejor el comportamiento de la celda bajo condiciones de reacción. Los autores concluyeron que la modificación adecuada de la celda logró proveer información cinética pertinente sobre los productos gaseosos y los intermediarios superficiales relacionados. Sin embargo, los autores indicaron por medio de cálculos computacionales (CFD: *Computational Fluid Dynamics*) que la parte inferior de la celda posee un gran volumen muerto con largos tiempos de purga. Esto produce que el tiempo de mezclado de los gases sea grande, lo que dificulta el estudio por experimentos transitorios y modulados.



**Figura 1.2:** Dibujo esquemático de una celda de DRIFT.

Dal Santo et al. [69] reportaron el desarrollo de dos celdas de DRIFT cuidadosamente diseñadas para realizar estudios transitorios rápidos. Ambas celdas se basan en la modificación de una celda comercial donde eliminaron los volúmenes muertos y posibles retromezclados. Los componentes de la celda son similares a la de Spectratech [68]: una copa para depositar el catalizador, el cuerpo calefaccionado de la celda y un domo para permitir el ingreso y egreso de la radiación. Sin embargo, en el primer diseño no tuvieron en cuenta los gradientes de temperatura en la celda, alcanzando hasta 200 K de diferencia entre la temperatura de la muestra y la lectura de la termocupla. Este problema lo resolvieron en el segundo diseño. El nuevo dispositivo permite estudiar reacciones hasta 803 K y realizar cambios de gases en 4 s utilizando un caudal de 10 mL/min. La performance de las celdas fue estudiada mediante la oxidación de CO sobre un catalizador de  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  en condiciones *operando*, consiguiendo una buena correlación entre los datos obtenidos por DRIFT y por MS de los reactivos y productos de la reacción.

Schubert et al. [70] desarrollaron una celda similar a las descritas hasta aquí. Los autores se basaron en una celda comercial, modificando la copa del catalizador y la posición en que la termocupla es colocada. Los autores indicaron que en la celda comercial la relación diámetro/largo ( $\sim 2$ ) puede llevar a canalizaciones de reactivos y gradientes de temperatura entre el centro del lecho y las paredes de la celda. Además, el gran volumen de la celda causa un largo tiempo de respuesta imposibilitando realizar estudios transitorios. Un problema que los autores abordaron es la reactividad de la celda comercial (de acero inoxidable) en estudios

---

de oxidación de CO y H<sub>2</sub> a altas temperaturas. Por lo tanto, los autores diseñaron una celda con relación diámetro/largo de ~0,8 evitando los posibles *by-pass*. Por otro lado, el menor diámetro de la copa lleva a una menor área de sondeo disminuyendo la intensidad de las señales. También disminuyeron el área de contacto de la celda con los reactivos, para evitar una sobreestimación de la conversión. Con este dispositivo estudiaron la oxidación preferencial de CO (CO-PROX) en la celda comercial vacía, alcanzando una conversión del 50% a 573 K, mientras que en la celda diseñada la conversión fue del 2% para la misma temperatura. Adicionalmente, los autores analizaron la temperatura dentro del lecho catalítico colocando dos termocuplas, una dentro del lecho catalítico y otra en la pared de la celda cerca del lecho, observando una máxima desviación del 10% a una temperatura de 473 K. Finalmente, los autores estudiaron la CO-PROX sobre un catalizador de Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes temperaturas mediante DIRFT y un GC conectado a la salida de la celda. Compararon los resultados obtenidos con un reactor convencional de cuarzo obteniendo resultados similares.

Otro diseño de celda fue propuesto por Li y Gonzalez [71]. La celda consta de tres partes: una ventana, un cobertor y el cuerpo de la celda de acero inoxidable con un hueco para colocar el catalizador. Adicionalmente, los autores diseñaron el sistema óptico para eliminar la radiación especular y coleccionar solo la radiación difusa mediante dos espejos planos y un espejo esférico. Cabe aclarar, que las celdas comerciales poseen un sistema óptico similar que descarta la radiación especular. La temperatura es controlada mediante una termocupla inserta en el lecho catalítico y la celda es calefaccionada mediante un cartucho calefactor. Esta disposición es ventajosa frente a la de otras celdas, ya que la temperatura medida por la termocupla es la del lecho y no la temperatura de la pared de la celda. El volumen del compartimiento donde el catalizador es colocado es de 1,15 mL, resultando en un tiempo de residencia de 1,15 s para un caudal de 60 mL/min. La copa tiene forma cilíndrica y los gases fluyen desde un orificio en la pared curva hacia un orificio opuesto, mientras que la radiación IR incide en la cara superior plana del lecho catalítico. Esta disposición, y la relación diámetro/alto de la copa, no garantizan un flujo uniforme en el reactor y tampoco que se comporte como un reactor mezcla perfecta. Los autores no mencionan este problema y solo describen la ventaja de tener un pequeño volumen para realizar cambios rápidos de reactivos. Sin embargo, en el trabajo no se reportan experimentos transitorios. Como ejemplo, los autores estudiaron la desactivación y regeneración de un catalizador ácido de zirconia sulfatada en función de la temperatura logrando una buena relación señal/ruido.

Uno de los principales problemas de las celdas mencionadas es que la altura del lecho es de unos mm, mientras que la radiación IR incide en la parte superior del lecho catalítico, obteniendo información solo de ca. 200  $\mu\text{m}$  del catalizador. En otras palabras, la radiación IR solo estudia una pequeña porción de la parte inicial del lecho (ver Figura 1.2). En un reactor puede ocurrir que la conversión no sea diferencial y que la composición gaseosa y de especies superficiales cambie a lo largo de la celda. En este caso, la información obtenida por DRIFT solo representa lo que sucede en la primer parte del reactor, en tanto que un MS conectado a la celda, brinda información de la concentración gaseosa a la salida del reactor. Es así que los resultados de DRIFT no pueden ser correlacionados directamente con los datos brindados por MS. Para evitar este problema, se debe garantizar que la composición de la fase gaseosa sea uniforme a lo largo del reactor, *i.e.* se debe trabajar en conversiones diferenciales.

Adicionalmente, en un reactor catalítico trabajando en condiciones no diferenciales, pueden existir gradientes en las direcciones axiales y radiales de concentración y temperatura. En este sentido, en años recientes, surgió un nuevo concepto de reactores experimentales que permiten el análisis superficial por DRIFT no solo en el tiempo, sino también en el espacio [72-74]. Estos diseños de celda poseen una geometría similar a los reactores convencionales, con una relación de aspecto largo/diámetro o largo/ancho (para reactores de sección cuadrada) tal que se parezcan a un reactor flujo pistón. La radiación IR incide desde una de las caras laterales lecho. La medición en forma perpendicular a la dirección axial del lecho permite generar un "mapeo" de concentración e identificar las especies activas a lo largo del lecho catalítico. Un problema de estos diseños es que la superficie medida por el haz incidente debe ser pequeña para tener una buena resolución a lo largo del reactor. Esta pequeña área de análisis obliga a tomar un gran número de espectros para mejorar la relación señal/ruido, limitando así los experimentos transitorios.

Daniel et al. [72] diseñaron una celda de DRIFT para realizar estudios *operando* con resolución espacial en un reactor catalítico microestructurado. Mediante el movimiento axial de la celda, pueden medir cada 6 mm a lo largo del reactor de 30 mm. Los autores mencionan que realizaron cálculos de CFD y demostraron que el diseño permite un flujo laminar bien distribuido en los canales paralelos del reactor, aunque estos resultados no son mostrados en el trabajo. Para validar dicho diseño, estudiaron la oxidación de CO sobre catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados sobre una plaqueta de metal microestructurada a temperaturas de 298-573 K. Compararon los resultados de DRIFT y los de un GC conectado a la salida de la celda, con los datos de un reactor convencional obteniendo una buena concordancia. Finalmente, los autores realizaron el modelado microcinético de la reacción y

---

ajustaron los valores experimentales con las ecuaciones diferenciales del modelo. Minimizando el error cuadrático obtuvieron los parámetros cinéticos del sistema, en buena relación con datos bibliográficos.

Urakawa et al. [73] reportaron el diseño de una celda para realizar estudios resueltos en el tiempo y en el espacio combinando DRIFT con Raman. Esta configuración permite obtener información superficial (DRIFT) y másica (Raman) en forma simultánea. Los autores estudiaron el almacenamiento de  $\text{NO}_x$  sobre catalizadores de Pt-Ba/CeO<sub>2</sub> para validar el diseño. Realizaron estudios transitorios y siguieron la evolución de las especies en función del tiempo para diferentes posiciones del lecho catalítico. La resolución alcanzada es del orden de 1 ms para el tiempo y 1  $\mu\text{m}$  para el espacio.

En estas últimas celdas descritas, los autores no hacen mención de los gradientes radiales de concentración. Como se dijo anteriormente, el haz de IR solo "penetra" en la cara superior del lecho ca. 200  $\mu\text{m}$ , mientras que la mayor parte del lecho no es medida. Si existen gradientes de concentración radial, la concentración gaseosa y, por ende, la concentración de las especies superficiales no serán las mismas en el centro del reactor y en el borde del mismo. Es así, que para realizar medidas correctas con estas celdas, debe garantizarse la inexistencia de gradientes radiales de concentración y temperatura. De lo contrario, las conversiones a la salida del reactor, medidas por GC o MS, no podrán ser correlacionadas con los resultados obtenidos por DRIFT.

Recientemente, Tan et al. [74] utilizaron tecnología de MEMS (*Micro Electro Mechanical Systems*) y micro-fabricación para diseñar y fabricar una celda/micro-reactor de transmisión de IR de propiedades geométricas y ópticas apropiadas para realizar estudios resueltos en el espacio y en el tiempo. El reactor, fabricado en una oblea de silicio, posee un canal cuadrado de 10 x 10 mm y 400  $\mu\text{m}$  de altura. En los extremos, cerca de los puertos de ingreso/salida hay retenes con huecos cuadrados de 20  $\mu\text{m}$  de lado para que el catalizador quede fijo y facilitar la distribución del flujo en el ancho del reactor. Para caracterizar el flujo de gases en el reactor, realizaron simulaciones CFD en COMSOL demostrando que el flujo es homogéneo si los retenes están presentes y en perfectas condiciones físicas. Si las perforaciones de los retenes se rompen o colapsan (desperfectos mencionados por los autores), el flujo se ve distorsionado produciendo canalizaciones en el lecho. Esta celda fue utilizada para estudiar la adsorción y oxidación de CO sobre catalizadores de Pt/SiO<sub>2</sub> mediante estudios de transmisión FTIR convencionales y utilizando FTIR-FPA (matriz de plano focal), alcanzando una resolución espacial de 400 x 400  $\mu\text{m}$ .

Un error común en el diseño de las celdas mencionadas, es que no se tiene en cuenta el efecto de los gases de reacción en la temperatura de la celda. En la mayoría de las celdas se mide la temperatura de la pared del reactor, mientras que la temperatura del lecho puede ser menor por el efecto enfriador de los gases de reacción que ingresan a temperatura ambiente en la celda; o mayor, si se trata de una reacción exotérmica. Algunos autores [45,69,70] mencionaron el problema y realizaron curvas de calibrado para diferentes gases y caudales. Sin embargo, usualmente en los diseños de celdas de DRIFT reportados no se realiza un precalentado de los gases de reacción para evitar este problema.

En este sentido, los coeficientes de transferencia de masa y energía, los coeficientes de difusión y los números adimensionales derivados (módulo de Thiele, factor de efectividad, números de Péclet, Reynolds, Biot, etc.) pueden ser calculados durante la etapa de diseño de la celda para determinar los límites operacionales de la misma, retroalimentar el modelo de celda y poder realizar un diseño optimizado.

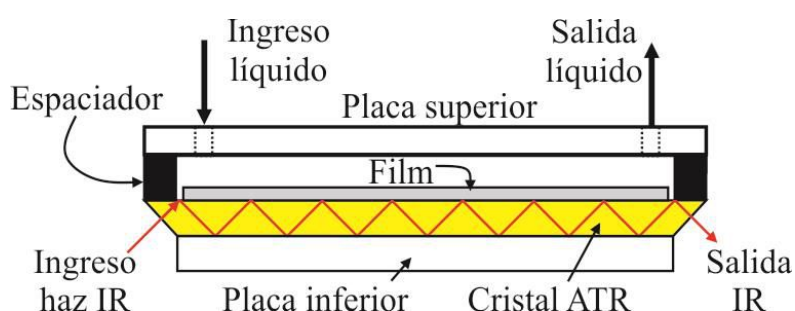
Como se describió, existen varios tipos de celdas con sus respectivas ventajas y desventajas. Los diseños y los trabajos reportados no cubren todas las exigencias necesarias para realizar estudios *operando* y experimentos transitorios y modulados. Por lo tanto, el diseño optimizado de una celda de DRIFT es uno de los objetivos principales de la Tesis.

Como se explicó anteriormente, las celdas-reactores de infrarrojo para investigar reacciones heterogéneas catalíticas en la interfase líquido/sólido se encuentran aún poco desarrolladas en comparación con las celdas para gases. Panella et al. [77] desarrollaron una celda batch de ATR agitada mecánicamente. La celda está compuesta por un elemento de reflexión interna (IRE) de ZnSe, un cuerpo de acero inoxidable (con un volumen interno de 17,3 mL) y un soporte que puede ser calentado/refrigerado. El sello del cristal con el cuerpo de la celda se produce mediante un o-ring de Viton. Una termocupla sumergida en el líquido permite monitorear su temperatura. Además, la celda posee puertos de entrada y salida para líquidos y gases. Esta celda fue utilizada para elucidar la accesibilidad y reactividad de los grupos amino en nanopartículas magnéticas de óxido de hierro embebidas en una matriz de sílice funcionalizada con grupos amino. Los autores afirman que la forma interna permite un mezclado eficiente el cual es crucial para sistemas con limitaciones de transferencia de masa. Sin embargo, para nuestro conocimiento, esta afirmación no fue verificada experimentalmente o mediante cálculos de parámetros (números de Reynolds, Péclet, Biot, etc.). Además, los autores no discriminan entre el mezclado dentro la celda (que puede o no ser eficiente) con las limitaciones de transferencia de masa, las cuales dependen de la reacción en estudio, el tamaño de partícula, etc.

---

En el mismo grupo de trabajo desarrollaron también una celda para realizar estudios catalíticos a altas presiones y en particular en fluidos supercríticos [78]. El diseño de la celda permite medir la fase más densa por ATR y la fase menos densa por transmisión-IR. Adicionalmente, se puede instalar una cámara CCD en la celda para inspeccionar la mezcla de reacción en condiciones de hasta 473 K y 200 bar. El volumen interior de la celda puede variar entre 19,5 y 67,5 mL. Empleando esta celda estudiaron la hidrogenación de piruvato de etilo sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en etano supercrítico. Otra celda desarrollada para realizar estudios a altas presiones (150 bar) permite trabajar a 393 K y posee un volumen de 10 mL [79]. Este diseño fue utilizado para estudiar complejos de sales de manganeso inmovilizadas y en solución como catalizadores en la formación de compuestos orgánicos cíclicos a partir de óxido de propileno, oxido de estireno y CO<sub>2</sub>.

Las celdas de ATR de flujo pasante para estudios *in-situ* han sido ampliamente reportadas por grupos de investigación [10,80-83]. En una extensa revisión, Bürgi y Baiker [14] describen la utilización de celdas de ATR de flujo pasante para el estudio de reacciones catalíticas heterogéneas en fase líquida. De hecho existen varios modelos comerciales de empresas como Pike Tech, Thermo-Electron, Spectratech, entre otras [84]. Las celdas, en general, tienen un diseño similar: una placa superior con perforaciones para permitir la entrada y salida de líquidos, un espaciador entre esta placa y el IRE. Las placas superior y/o inferior pueden ser calefaccionadas/refrigeradas de diferentes formas (líquido calefactor/refrigerante, resistencia eléctrica, etc.). En la Figura 1.3 se muestra un esquema simplificado de las celdas de ATR. El volumen interno de las celdas varía entre 60 µL y 1 mL lo cual permite el cambio rápido de reactivos si se trabaja con caudales de unos pocos mL/min. No obstante, la mayoría de los diseños no están optimizados en cuanto al flujo de reactivos y no realizan un análisis de los problemas de transferencia de masa que generalmente se encuentran presentes en este tipo de mediciones.



**Figura 1.3:** Esquema simplificado de una celda de ATR.



Por ejemplo, Ebbesen et al. [80,81] diseñaron una celda de 120  $\mu\text{L}$ , con la que estudiaron el efecto del agua y el pH en la adsorción y oxidación de CO sobre un film de Pt depositado sobre un cristal de ZnSe [80]. Determinaron que la oxidación de CO ocurre tanto en fase gaseosa, gas húmedo, como en fase líquida, siendo esta última dos veces más rápida (comparada con la oxidación en fase gas) debido a un efecto promotor del agua. Posteriormente, estudiaron la misma reacción en catalizadores de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [85] y Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [86] llegando a conclusiones similares. Sin embargo, en estos trabajos no se establece si las medidas reportadas están en control químico.

McQuillan et al. [82] diseñaron una celda de 1 mL para estudiar la adsorción de iones de  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  en solución acuosa sobre un film de partículas de óxido de hierro amorfo. En el trabajo reportan estudios de cinética de adsorción/desorción, aunque no mencionan los caudales utilizados y no hacen referencia a posibles problemas difusionales. Posteriormente, utilizaron la celda para estudiar la cinética de adsorción/desorción de ion oxalato sobre  $\text{TiO}_2$  anatasa [87]. Los autores realizaron el cambio de una solución blanco a una solución de ácido oxálico y siguieron la evolución de las señales en función del tiempo. Luego, ajustaron los resultados experimentales y determinaron las constantes de adsorción y desorción de las diferentes especies adsorbidas suponiendo cinética tipo Langmuir. Sin embargo, los autores no discuten los valores de algunas constantes de adsorción obtenidas, los cuales están en el orden del tiempo de residencia de la celda utilizada ( $\sim 60$  s). Adicionalmente, los autores determinan el tiempo característico de difusión en el film y aseguran que no existen problemas difusionales. Esta conclusión es incorrecta, ya que no tuvieron en cuenta la transferencia de masa de la solución al film, la cual puede ser limitante [88].

Urakawa et al. [10] diseñaron una celda de pequeño volumen y realizaron la caracterización fluidodinámica y de transporte de masa mediante cálculos en diferencias finitas y el uso de trazadores de diferentes difusividades, demostrando que el transporte de las especies a la superficie del cristal está gobernado por la convección-difusión. El ajuste de los resultados experimentales fue relativamente bueno, aunque los autores admiten que las desviaciones fueron producidas por volúmenes muertos en la celda detrás de los tubos de ingreso y salida de líquidos a la celda. Si el objetivo es estudiar reacciones rápidas y si se desean realizar experimentos modulados, estos volúmenes muertos deben ser eliminados. Esta celda y el modelo desarrollado fueron utilizados también por Bieri y Bürgui [89] para calcular las velocidades relativas de adsorción y desorción de propileno sobre una monocapa auto-ensamblada de L-glutatión sobre oro.

En general puede afirmarse que el problema de la presencia de limitaciones de transporte de reactivos desde el seno de la solución hasta la superficie del cristal de ATR (IRE) donde se encuentra depositado el catalizador ha sido raramente contemplado en los trabajos publicados. En nuestro conocimiento, tampoco se ha reportado en la literatura una caracterización sistemática y cuantitativa del impacto de las limitaciones de transferencia de masa para realizar investigaciones cinéticas en una celda de ATR bajo control químico. En consecuencia, para extraer en forma correcta la información cinética intrínseca, el transporte de masa en la celda de ATR debe ser considerado. Este punto se vuelve aún más importante cuando se utilizan IRE de múltiples reflexiones con una gran área geométrica para aumentar la relación señal-ruido (Figura 1.3). En este caso, la concentración varía no solo en el tiempo, sino también en el espacio.

En la mayoría de las celdas de ATR de múltiple reflexión, la relación de aspecto largo/alto no se asemeja a un reactor flujo pistón y la relación ancho/alto no garantizan un perfil plano de velocidad y de concentración en la dirección transversal de la celda. Cabe destacar, que en un correcto diseño solo existirán gradientes de concentración verticales durante el tiempo de llenado de la misma con un soluto, debido al perfil de velocidades parabólico [10,88]. En este sentido, la relación de aspecto de las celdas es de fundamental importancia para que el perfil de velocidad y concentración sean lo más uniforme posible para simplificar posteriores análisis. Además, el volumen de la celda debe ser lo menor posible para permitir un rápido cambio de reactivos. Asimismo, se debe tener presente que las celdas de ATR para estudios de mecanismos de reacción en catalizadores sólidos no es simétrica, dado que el catalizador se deposita sobre la cara de la celda que tiene el IRE.

Otro elemento a tener en cuenta en el diseño de una celda de ATR de flujo pasante, son los puertos de entrada y salida, en cuanto la forma y la posición de los mismos. En general las celdas reportadas poseen orificios circulares de sección menor al ancho de la celda y están colocados a una distancia considerable de los extremos axiales de la misma generando un perfil de velocidades no uniforme y zonas de retromezclados (y volumen muerto). Esto dificulta el análisis posterior de los datos obtenidos.

En los últimos años se han presentado trabajos teóricos y computacionales, investigando la convección, difusión y adsorción en sistemas microfluídicos [41,42] y en biosensores [43,44]. Sobre esta base, en esta Tesis doctoral se han realizado avances importantes en el diseño, modelado, optimización y construcción de una celda de ATR de flujo pasante para estudios transitorios y experimentos modulados.

### 1.3 Objetivos

El objetivo general de esta tesis consiste en el desarrollo, optimización, caracterización y empleo de celdas/micro-reactores para el estudio por FTIR de la cinética de mecanismos de reacciones catalíticas heterogéneas. Se plantea la implementación de técnicas avanzadas de espectroscopia molecular con el fin de identificar los intermediarios y postular los mecanismos de reacción. Se planeó la puesta a punto del sistema experimental que permita llevar a cabo estudios mediante técnicas novedosas tales como experimentos resueltos en el tiempo y espectroscopia de excitación modulada (MES). Se propone obtener parámetros cinéticos intrínsecos a partir del seguimiento selectivo de la dinámica de especies superficiales intermediarias de reacción en condiciones de control químico. Para llevar a cabo estos objetivos de debe hacer uso de las herramientas fundamentales de fluidodinámica, ingeniería de las reacciones químicas, fenómenos de transporte de masa y energía, cinética química y tratamiento de señales y datos.

Para llevar a cabo esta tesis se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- i) Diseñar y construir micro-reactores espectroscópicos que posean características fluidodinámicas optimizadas para operar en condiciones de control químico y poder realizar estudios de reacciones bajo condiciones reales de operación.
- ii) Implementar la metodología basada en la perturbación periódica del estado estacionario (MES).
- iii) Analizar e interpretar señales espectroscópicas. Desarrollar técnicas de detección de señales, incluyendo el método PSD. Estudiar detalladamente los alcances cuantitativos de la combinación de MES con PSD.
- iv) Desarrollar modelos cinéticos cualitativos y cuantitativos.
- v) Aplicar las metodologías desarrolladas al estudio de sistemas seleccionados.

### 1.4 Referencias

1. Handbook of Heterogeneous Catalysis, 8 Volumes, Eds. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
2. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, G. Somorjai, Wiley, New York, **1994**.
3. P. Stoltze, Progress in Surface Science, 65 (**2000**) 65.

4. Spectroscopy in Catalysis: An introduction, 3era Edición, J.W. Niemantsverdriet, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
5. M.A. Bañares, *Catal. Today*, 100 (**2005**) 71.
6. M. A. Bañares, M.O. Guerrero-Perez, J.L.G. Fierro, G. Garcia Cortez, *J. Mat. Chem.*, 12 (**2002**) 3337.
7. D. Meier, T. Mallat, D. Ferri, A. Baiker, *J. Catal.*, 244 (**2006**) 260.
8. G. Mul, G.M. Hamminga, J.A. Moulijn, *Vib. Spectrosc.*, 34 (**2004**) 109.
9. T. Bürgi, R. Wirz, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B*, 107 (**2003**) 6774.
10. A. Urakawa, R. Wirz, T. Bürgi, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B*, 107 (**2003**) 13061.
11. Y. Denkwitz, B. Schumacher, G. Kucerová, R. Behm, *J. Catal.*, 267 (**2009**) 78.
12. J. Ryczkowski, *Catal. Today*, 68 (**2001**) 263 y referencias ahí citadas.
13. S Derrouiche, P. Gravejat, D. Bianchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (**2004**) 13010.
14. T. Bürgi, A. Baiker, *Adv. Catal.*, 50 (**2006**) 227.
15. J.M. Andanson, A. Baiker, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (**2010**) 4571.
16. A. El-Moemen<sup>1</sup>, A. Karpenko, Y. Denkwitz, R. Behm, *J. Power Sources*, 190 (**2009**) 64.
17. G. Jacobs, S. Ricote, B. Davis, *Appl. Catal. A: General*, 302 (**2006**) 14.
18. G. Jacobs, B. Davis, *Appl. Catal. A: General*, 333 (**2007**) 192.
19. D. Baurecht, U.P. Fringeli, *Rev. Sci. Instrum.*, 72 (**2001**) 3782.
20. Y. Hartadi, R.J. Behm, D. Widmann, *Catalysts*, 6 (**2016**) 21.
21. F.C. Meunier, *Catal. Today*, 155 (**2010**) 164.
22. Isotopes In Heterogeneous Catalysis, Ed. J. S. J. Hargreaves, D. Jackson, G. Webb, Catalytic Science Series, Vol. 4, Imperial College Press, **2006**.
23. I. Inoda, *Am. Chem. Soc.*, 111 (**1989**) 8116.
24. Chemical Process Control: An introduction to theory and practice, G. Stephanopoulos, Prentice-Hall, **1984**.
25. D. Baurecht, I. Porth, U.P. Fringeli, *Vibr. Spectr.* 30 (**2002**) 85.
26. T. Bürgi, A. Baiker, *Adv. Catal.*, 50 (**2006**) 227.
27. A. Urakawa, T. Bürgi, A. Baiker, *Chem. Eng. Sci.*, 63 (**2008**) 4902.
28. T. Bürgi, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B*, 106 (**2002**) 10649.
29. A. Urakawa, T. Bürgi, A. Baiker, *Chem. Phys.*, 324 (**2006**) 653.
30. EE. Ortelli, J. Wambach, A. Wokaun, *Appl. Catal. A: General*, 216 (**2001**) 227.
31. EE. Ortelli, J. Wambach, A. Wokaun, *Appl. Catal. A: General*, 192 (**2000**) 137
32. EE. Ortelli, A. Wokaun, *Vibrational Spectrosc.* 19 (**1999**) 451.
33. Perry's Chemical Engineers Handbook. 7<sup>ta</sup> Edición. Perry, R.H. McGraw-Hill. **1999**

- 
34. Chemical Reactor Analysis and Design. 3<sup>ra</sup> Edición. G.F. Froment, K.B. Bircschoff, J. De Wilde, Wiley & Sons, **2011**.
  35. Y. Schuurman, *Catal. Today*, 138 (**2008**) 15.
  36. Transport Phenomena. 2da Edición. R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Wiley & Sons, **2002**.
  37. Chemical Kinetics and Dynamics. J.I. Steinfeld, J.S. Francisco, W.L. Hase, Prentice-Hall, **1999**.
  38. P. Tabeling. Introduction to Microfluidics, Oxford University Press, New York, **2005**.
  39. J. Greener, B. Abbasi, E. Kumacheva, *Lab Chip*, 10 (**2010**) 1561.
  40. N. Kockmann. Transport Phenomena in Micro Process Engineering, Springer, Leipzig, Alemania, **2008**.
  41. T. Gervais, K. Jensen, *Chem. Eng. Sci.*, 61 (**2006**) 1102.
  42. J.P. Lopes, S.S.S. Cardoso, A.E. Rodrigues, *Chem. Eng. J.*, 176 (**2011**) 3.
  43. M.L. Yarmush, D.B. Patankar, D.M. Yarmush, *Mol. Immunol.* 33 (**1996**) 1203.
  44. R. Hansen, H. Bruus, T.H. Callisen, O. Hassager, *Langmuir*, 28 (**2012**) 7557.
  45. F.C. Meunier, *Chem. Soc. Rev.* 39 (**2010**) 4602.
  46. M.V. Martinez-Huerta, G.G. Deo, J.L. Fierro, M.A. Bñares, *J. Phys. Chem. C*, 112 (**2008**) 11441.
  47. S.G. Tinnemans, et al. *Catal. Today*, 113 (**2006**) 3.
  48. M.A. Newton, *Top. Catal.*, 52 (**2009**) 1424.
  49. C.M.A. Parlett, C.V. Gaskell, J.N. Naughton, M.A. Newton, K. Wilson, A.F. Lee, *Catal. Today*, 205 (**2013**) 76.
  50. G.L. Chiarello, M. Nachtgall, V. Marchionni, L. Quaroni, D. Ferri, *Rev. Sci. Instrum.* 85 (**2014**) 074102.
  51. T.A. Nijhuis, S.J. Tinnemans, T. Visser, B.M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (**2003**) 4361.
  52. A. Brückner, E. Kondratenko, *Catal. Today*, 113 (**2006**) 16.
  53. R.P. Eischens, S.A. Francis, W.A. Pliskin, *J. Phys. Chem.* 60 (**1956**) 194.
  54. S.E. Collins, M.A. Baltanás, J.L. García Fierro, A.L. Bonivardi, *J. Catal.* 211 (**2002**) 252.
  55. S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Catal.* 226 (**2004**) 410.
  56. S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *Appl. Catal.*, 295 (**2005**) 295.
  57. E.A. Gonzalez, P.V. Jasen, A. Juan, S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *Surf. Sci.* 575 (**2005**) 171.
  58. S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *Langmuir*, 21 (**2005**) 962.
-

- 
59. S.E. Collins, D.L. Chiavassa, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *Catal. Lett.* 103 (2005) 83.
  60. S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 5498.
  61. L.J. Burcham, M. Badlani, I.E. Wachs, *J. Catal.* 203 (2001) 104.
  62. Y. Yang, R.S. Disselkamp, J. Szanyi, C.H.F. Peden, C.T. Campbell, J.G. Goodwin, *Rev. Sci. Instrum.*, 77 (2006) 094104.
  63. T. Lesage, C. Verrier, P. Bazin, J. Saussey, M. Daturi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4435.
  64. J. Saussey, J.C. Lavalley, *J. Mol. Catal. A*, 50 (1989) 343.
  65. S.B. Rasmussen, M.A. Bañares, P. Bazin, J. Due-Hansen, P. Avila, M. Daturi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 2171
  66. S.B. Rasmussen, S. Perez-Ferreras, M.A. Bañares, P. Bazin, M. Daturi, *ACS Catal.* 3 (2013) 86.
  67. R.F. Hicks, C.S. Kellner, B.J. Savatsky, W.C. Hecker, A.T. Bell, *J. Catal.* 71 (1981) 216.
  68. F.C. Meunier, A. Goguet, S. Shekhtman, D. Rooney, H. Daly, *Appl. Catal. A*. 340 (2008) 196.
  69. V. Dal Santo, C. Dossi, A. Fusi, R. Psaro, C. Mondelli, S. Recchia. *Talanta*, 66 (2005) 674.
  70. M.M. Schubert, T.P. Häring, G. Bräth, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *Appl. Spectrosc.* 55 (2001) 1537
  71. B. Li, R.D. Gonzalez, *Appl. Spectrosc.* 52 (1998) 1488.
  72. C. Daniel, M.O. Clarté, S.P. Teh, O. Thinon, H. Provendier, A.C. Van Veen, B.J. Beccard, Y. Schuurman, C. Mirodatos, *J. Catal.* 272 (2010) 55.
  73. A. Urakawa, N. Maeda, A. Baiker, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 9256.
  74. C.K.C. Tan, W.N. Delgass, C.D. Baertsch, *Appl. Catal. B*, 93 (2009) 66.
  75. K.T. Jung, A.T. Bell, *Top. Catal.* 20 (2002) 97.
  76. I.A. Fisher, A.T. Bell, *J. Catal.* 172 (1997) 222.
  77. B. Panella, A. Vargas, D. Ferri, A. Baiker, *Chem. Mater.* 21 (2009) 4316.
  78. M.S. Schneider, J.D. Grunwaldt, T. Bürgi, A. Baiker, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003) 4121.
  79. F. Jutz, J.D. Grunwaldt, A. Baiker, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 279 (2008) 94.
  80. S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, *Langmuir*, 22 (2006) 1079.
  81. S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, *J. Catal.* 246 (2007) 66.
  82. K.A. McComb, D. Craw, A.J. McQuillan, *Langmuir*, 23 (2007) 12125.
  83. C.B. Mendive, T. Bredow, M.A. Blesa, D.W. Bahnemann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 3232.

84. PIKE Technologies. <http://www.piketech.com>.
85. B.L. Mojet, S.D. Ebbesen, L. Lefferts, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4643.
86. S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 641.
87. A.G. Young, A.J. McQuillan, *Langmuir*, 25 (2009) 3538.
88. A. Aguirre, P.A. Kler, C.L.A. Berli, S.E. Collins, *Chem. Eng. J.* 243 (2014) 197.
89. M. Bieri, T. Bürgi, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 10243.
90. A. Aguirre, A. Bonivardi, S. Markovic, L. Briand, S. Collins, *Top. Catal.* 54 (2011) 229.
91. F. Meunier, D. Reid, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* 247 (2007) 277.
92. A. Goguet, F.C. Meunier, D. Tibiletti, J.P. Breen, R. Burch, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 20240.
93. Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials. U.P. Fringeli, H.H. Günthard, D. Baurecht, New York, 2000.





# Capítulo 2

---

## Sección experimental

## 2.1 Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja (IR) es una de las técnicas más difundidas y utilizadas en química, ciencias de superficies y catálisis, entre otras, debido a que: (i) es una técnica no destructiva y relativamente fácil de utilizar, (ii) se pueden estudiar un amplio tipo de muestras de gases, líquidos, sólidos e interfaces, (iii) posee alta sensibilidad y selectividad, y (iv) permite realizar estudios con alta resolución temporal (por ejemplo, hasta el nanosegundo en modo step-scan). Otra ventaja de la técnica que no puede despreciarse, es que los costos de los instrumentos son comparativamente bajos (en comparación a otras técnicas físico-químicas para estudios de superficies) lo que hace la técnica accesible a la mayoría de los centros de investigación. [1,2]

El uso más común de la espectroscopia IR en catálisis, es identificar y monitorear especies adsorbidas y estudiar el modo en que interactúan con la superficie del catalizador. Asimismo, la espectroscopia IR es una de las pocas técnicas que permite realizar el seguimiento de las especies químicas superficiales (*i.e.* reactivos, intermediarios y productos) y diferenciar entre espectadores e intermediarios durante la reacción. Mediante la identificación de las especies activas y las etapas elementales del mecanismo de la reacción se puede desarrollar un modelo microcinético para diseñar nuevos y mejores catalizadores.

### *Breve historia*

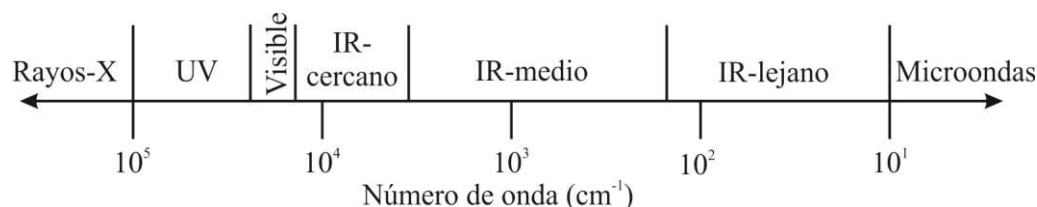
El primer trabajo sistemático del uso de la radiación IR data de 1900, cuando William Coblentz obtuvo el primer espectro de IR al estudiar compuestos orgánicos. Recién en la década de 1940, luego de la segunda guerra mundial, aparecieron los primeros equipos comerciales de IR con el desarrollo de los equipos dispersivos que utilizaban monocromadores de prisma o red. En la década de 1960 comenzó la era de la espectroscopia IR por transformada de Fourier (FTIR) con la aplicación del interferómetro de Michelson. Los nuevos espectrofotómetros FTIR fueron desplazando a los equipos dispersivos por ser más rápidos, ya que con el uso del interferómetro pueden medirse todas las frecuencias al mismo tiempo, mientras que con un equipo dispersivo deben medirse secuencialmente. Sin embargo, los elevados costos de los equipos y el tiempo requerido para procesar los interferogramas, hacían que la técnica sea utilizada en pocos centros de investigación. Con el desarrollo y miniaturización de los láseres y elementos ópticos, la implementación del algoritmo de transformada rápida de Fourier (FFT) en el año 1964 y la aparición de los microprocesadores en la década de 1970 se disminuyeron considerablemente los costos y el tiempo requerido de procesamiento, convirtiendo al espectrofotómetro FTIR en uno de los equipos más utilizados

en laboratorios y centros de investigación [3,4].

En 1940, Terenin fue el primero en intentar estudiar especies adsorbidas en superficies por IR, por lo que, probablemente, sea la primera técnica vibracional en ser utilizada para estudiar adsorbatos en superficies bien definidas [4]. Terenin estudió la adsorción de amoníaco en un aerogel de sílice con hierro disperso. Sin embargo, se le atribuye a los trabajos pioneros de Eischens la introducción de la técnica en la comunidad catalítica [3,4]. Desde entonces, la espectroscopia IR se ha convertido en una de las técnicas espectroscópicas más utilizadas en catálisis.

### 2.1.1 Definiciones y teoría

La radiación IR se encuentra entre los  $13.000-10\text{ cm}^{-1}$  del espectro electromagnético, limitado por el color rojo de la región visible en la zona de alta frecuencia y por las microondas en la zona de bajas frecuencias. En la Figura 2.1 se observa esquemáticamente una región del espectro electromagnético, donde además, se divide la región del IR en tres áreas: IR cercano ( $13.000 - 4.000\text{ cm}^{-1}$ ), IR medio ( $4.000 - 400\text{ cm}^{-1}$ ) e IR lejano ( $400 - 10\text{ cm}^{-1}$ ). La región del IR medio es la más utilizada, ya que la mayoría de las moléculas presentan absorción de radiación IR en esta zona [3].



**Figura 2.1:** Regiones del espectro electromagnético.

La espectroscopia IR se basa en la vibración de los átomos –a través de sus enlaces- en una molécula, los cuales poseen niveles discretos de energía vibracional y rotacional. Cuando una molécula es irradiada con una radiación con frecuencia igual a su vibración fundamental, esta absorbe energía. Pueden describirse cuatro tipos básicos de vibraciones en una molécula: (i) estiramiento de enlace entre los átomos (estiramiento o *stretching*), (ii) cambio de los ángulos entre enlaces en un plano o (iii) fuera de plano (flexión o *bending*) y (iv) vibraciones de torsión. Las frecuencias de vibración son particulares de cada molécula, sin embargo, no todas las vibraciones pueden ser observadas. Para que ocurra absorción de la radiación IR debe haber un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración (*e.g.* las

moléculas de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> no absorben en el IR medio) [3].

Un espectro de IR se obtiene irradiando una muestra y midiendo que fracción de la radiación incidente se absorbe en una frecuencia determinada. La frecuencia de un pico de absorción corresponde a la frecuencia de vibración de una parte de la molécula y el área bajo el pico (dependiendo de la técnica particular que se utilice) es proporcional a la cantidad que hay de dicha molécula en una muestra, ya sea en solución o como especie adsorbida sobre una superficie [2]. La relación entre la concentración de una muestra  $C$  y la intensidad  $I$  de una radiación de longitud de onda  $\lambda$  que atraviesa una muestra con longitud de camino óptico  $l$ , se conoce como ecuación de Bouger-Lambert-Beer [2]:

$$\frac{dI}{dl} = -I C a(\lambda) \quad (2.1)$$

Donde,  $a(\lambda)$  es la absorptividad molar.

Integrando la ecuación 2.1, se obtiene la absorbancia  $A$  en función de la concentración:

$$A = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = l C a(\lambda) \quad (2.2)$$

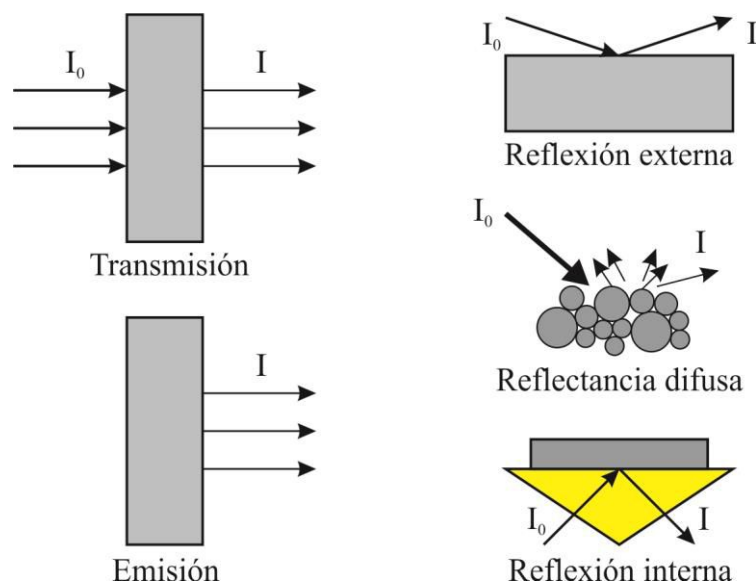
Donde  $I_0$ , es la intensidad incidente en la muestra.

La ecuación 2.2 establece que la relación entre la absorbancia y la concentración es lineal - dentro de un rango de validez. Cabe destacar que esta ecuación se cumple si la radiación se transmite a través de una muestra. Sin embargo existen diferentes formas de espectroscopia IR, donde la relación entre la absorbancia y la concentración no es tan directa. Más adelante, se discute la determinación de la concentración de una muestra cuando se trabaja en modo de reflectancia difusa (DRIFT) y en modo de reflexión total atenuada (ATR). (ver sección 2.2 y 2.3).

### 2.1.2 Técnicas utilizadas

En la Figura 2.2 se muestran esquemáticamente las diferentes formas de espectroscopia IR, donde la más común y utilizada es la transmisión. En este caso, la muestra consiste en 1-100 mg de catalizador comprimida en un disco de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> de superficie y unas décimas de milímetros de espesor. La radiación IR atraviesa la muestra siendo absorbida por las especies adsorbidas, los solutos presentes y el catalizador mismo, por lo que la absorptividad de la muestra debe ser débil para poder utilizar esta técnica [3]. De lo contrario, la radiación es absorbida por el catalizador sin llegar al detector.

La espectroscopia IR de emisión (IRES) tiene una gran aplicación en procesos de manufactura, donde es importante realizar un análisis en forma rápida y no destructiva. La IRES se basa en que, cuando un material es calentado por encima de los 100°C emite un espectro de radiación IR, donde las vibraciones características aparecen como claros picos. A pesar de que medir en este modo ofrece la ventaja de acceder a bajas frecuencias de vibración, esta técnica ha sido poco explorada en la caracterización catalítica [3,4].



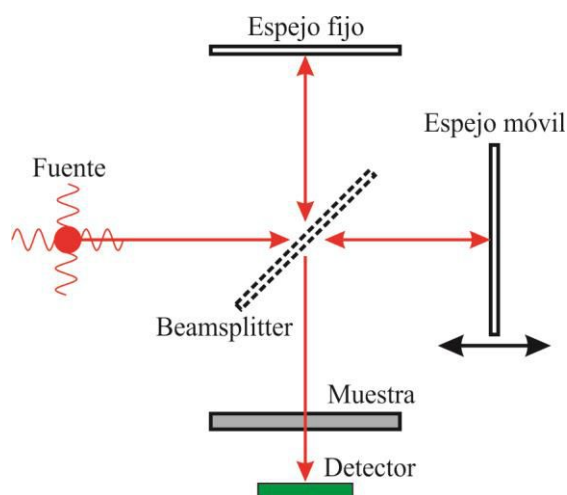
**Figura 2.2:** Tipos de espectroscopias IR

La espectroscopia IR de reflexión-absorción (IRRAS) es una de los métodos más sensibles en análisis de superficies, e.g. para el estudio de estructuras de superficies, el estado químico de las especies adsorbidas y sus interacciones. Además, esta técnica permite obtener información acerca de la orientación de las especies superficiales (regla de selección de superficie). El método consiste en irradiar una superficie plana con un gran ángulo de incidencia (cercano a la superficie) y así obtener una reflexión especular del haz de IR. Las moléculas adsorbidas en la superficie absorberán parte de la radiación; la cual se verá incrementada si la radiación IR está polarizada perpendicularmente a la superficie. En este caso, en las superficies metálicas solo se detectan las vibraciones con un cambio en el momento dipolar perpendicular a la superficie, con la consecuente ventaja de discriminar entre especies adsorbidas y moléculas en fase gas (particularmente si se utiliza modulación en la polarización). En catálisis, la IRRAS se utiliza principalmente para estudios fundamentales en sistemas modelos (monocristales) en condiciones de alto vacío [5].

Las técnicas de DRIFT y ATR empleadas en esta tesis son descritas en detalle en las secciones 2.2 y 2.3.

### 2.1.3 Espectroscopia IR por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 2.3 se muestra esquemáticamente el interferómetro de Michelson, el cual es el núcleo de los espectrómetros FTIR. El interferómetro de Michelson consta de un espejo fijo, un divisor de haz (*beamsplitter*) y un espejo móvil.



**Figura 2.3:** Esquema del interferómetro de Michelson.

La radiación IR es emitida desde la fuente hacia el divisor de haz, donde aproximadamente la mitad del haz es reflejada hacia el espejo fijo, mientras que la otra mitad es transmitida al espejo móvil. Los haces de luz reflejados en los espejos vuelven al divisor donde son recombinados luego de viajar diferentes distancias. Estos haces interfieren constructiva o destructivamente (dependiendo del retardo de fase entre ambos) en un haz, el cual es dirigido a la muestra. Luego de interactuar con la muestra, la radiación es dirigida al detector donde se produce el interferograma [5].

El interferograma es una representación en el dominio del espacio del patrón de interferencia creado en el interferómetro. Mediante la transformada de Fourier se decodifica el interferograma y se genera un espectro, el cual es la representación en el dominio de frecuencias de los mismos datos.

Las principales ventajas de utilizar espectrómetros FTIR sobre los dispersivos son:

i) Mayor relación señal/ruido: en otros espectrómetros el haz IR debe pasar por prismas y/o

rejillas con lo que se pierde intensidad del haz antes de llegar a la muestra. En cambio, en los espectrómetros FTIR el haz de luz no debe pasar por estos componentes, por lo que se obtiene un haz de mayor intensidad al llegar a la muestra.

ii) Menor tiempo de medida: con el uso del interferómetro pueden medirse todas las frecuencias al mismo tiempo, mientras que con un equipo dispersivo deben medirse secuencialmente. Además, la relación señal/ruido (SNR) es proporcional a la raíz cuadrada del número de escaneos realizados (N) ( $SNR \propto N^{1/2}$ ). Por lo tanto, si se quieren obtener espectros de la misma calidad con ambos espectrómetros se requerirá un tiempo mayor en los equipos que no son FTIR.

Mediante los equipos FTIR se puede medir un espectro en el orden de las décimas de segundo en forma rutinaria y llegando al orden del nanosegundo en modo "step-scan". Esta velocidad de adquisición es indispensable para realizar estudios espectroscópicos resueltos en el tiempo (TRS) de reacciones químicas rápidas.

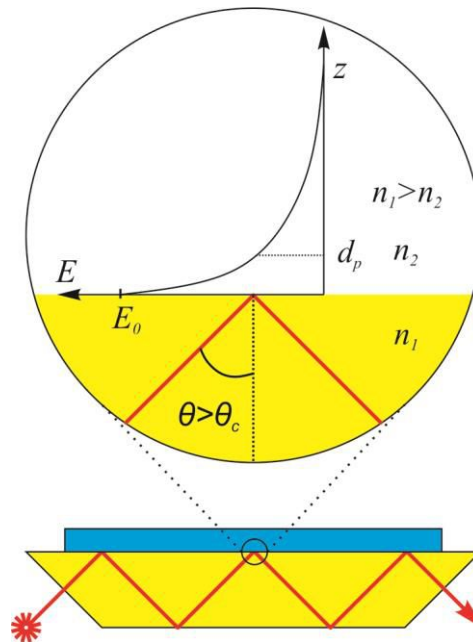
## **2.2 Espectroscopia infrarrojo de en modo de reflexión total atenuada (ATR-FTIR)**

Los sistemas gas/sólido han sido ampliamente estudiados en la bibliografía por medio de espectroscopia IR *in-situ* [4]. Sin embargo, a pesar de que muchos procesos industriales ocurren en la interfase líquido/sólido, el número de trabajos publicados utilizando IR para estudiar la interacción adsorbato-catalizador en fase líquida es considerablemente menor [6]. Un área de excepción es la electroquímica, donde las espectroscopias de vibración se utilizan desde hace muchos años para estudiar la interfase líquido/sólido en electrodos [7,8]. Probablemente, una de las causas de los pocos estudios en este área es la fuerte absorción de IR del medio de reacción, compuesto por: reactivos, productos, solventes y el catalizador mismo; lo cual puede dificultar la identificación de las especies activas, es decir, los intermediarios de la reacción.

Una de las herramientas más apropiada para realizar estudios líquido/sólido es la espectroscopia ATR-IR, la cual fue desarrollada en paralelo por Harrick [9,10] y Fahrenfort [11] en los años 1960 y 1961. En los últimos años, se han publicado varios artículos de revisión donde se describen aspectos experimentales y teóricos de la técnica, diseño de celdas, resultados de estudios de adsorción y reacción en varios sistemas, como así también, oportunidades y debilidades de la espectroscopia ATR-FTIR en catálisis heterogénea [6,12,13].

### 2.2.1 Teoría y definiciones

El principio de funcionamiento se muestra esquemáticamente en la Figura 2.4. Una muestra, con índice de refracción  $n_2$  se deposita sobre un elemento de reflexión interna (IRE) con un mayor índice de refracción  $n_1$ . Cuando la radiación electromagnética se propaga a través del IRE incidiendo sobre la interfase líquido/cristal con un ángulo de incidencia  $\theta$  mayor que el ángulo crítico  $\theta_c$  dado por la ecuación 2.3, se produce la reflexión total interna [6].



**Figura 2.4:** Reflexión Total Interna y campo eléctrico de la onda evanescente

$$\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1) \quad (2.3)$$

Cuando se produce la reflexión interna, el campo eléctrico de la radiación se extiende dentro de la muestra. La extensión del campo se denomina onda evanescente, la cual puede ser absorbida por la muestra. Debido a esta absorción, el haz de IR inicial es atenuado y así se puede obtener un espectro de absorción. El componente del campo eléctrico de la onda evanescente decae exponencialmente con la distancia  $z$  de acuerdo a la ecuación 2.4. Esta ecuación se obtiene al calcular la propagación de una onda plana de un medio 1 con mayor índice de refracción en un medio 2 donde no hay absorción en condiciones de reflexión total [7].

$$E = E_0 \exp[-z/d_p] \quad (2.4)$$

donde,  $E_0$  es la amplitud del campo eléctrico en la interfase y  $d_p$  es la profundidad de penetración del haz evanescente, la cual representa la distancia en la cual la amplitud del



campo eléctrico  $E$  decae a un valor de  $1/e$  del valor en la interfase  $E_0$ . La profundidad de penetración  $d_p$ , viene dada por [7]:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2}} \quad (2.5)$$

Como puede observarse en la ecuación 2.5, la profundidad de penetración depende de la longitud de onda  $\lambda$ , y por lo tanto cambia a lo largo del espectro. Por ejemplo, para un IRE de ZnSe ( $n_1 = 2,42$ ) en contacto con agua ( $n_2 = 1,33$ ), con un ángulo de incidencia de  $45^\circ$  la profundidad de penetración es de  $1,48 \mu\text{m}$  para  $1000 \text{ cm}^{-1}$  y de  $0,49 \mu\text{m}$  para  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . De esta manera, las moléculas que están en las cercanías del IRE son las que contribuyen al espectro, mientras que el resto de la muestra no se "observa" resultando en una pequeña absorción de la radiación IR.

La absorbancia de una muestra para una reflexión simple se correlaciona con la concentración de una molécula mediante la siguiente ecuación [10]:

$$A = \frac{n_2 a E_0^2 C}{n_1 \cos \theta} \int_0^\infty e^{-2z/d_p} dz \quad (2.6)$$

Cabe destacar, que esta expresión es válida para muestras con baja absorción y concentración uniforme en  $z$ . Asimismo, Harrick introdujo el concepto de espesor efectivo  $d_e$ , el cual es el camino equivalente en un hipotético experimento de transmisión que resulta en una misma absorbancia ( $A = \varepsilon C d_e$ ) que en el experimento de ATR en las mismas condiciones [10]:

$$d_e = \frac{n_2 a E_0^2 d_p}{2 n_1 \cos \theta} \quad (2.7)$$

La ecuación 2.7 relaciona la concentración de una especie adsorbida o en solución, con la absorbancia en forma lineal, por lo tanto, mediante curvas de calibrado apropiadas es posible realizar análisis cuantitativos.

En el caso de que la concentración cambie en el eje  $z$  (e.g. reacción química en la superficie del cristal), la concentración debe integrarse en el eje  $z$ :

$$A = cte \int_0^\infty C(z) e^{-2z/d_p} dz \quad (2.8)$$

Otro caso a tener en cuenta, es cuando un catalizador en forma de polvo se depositada sobre el cristal. El medio expuesto sobre el IRE está compuesto por el material depositado y por el fluido entre las partículas del catalizador y dentro de los poros del mismo. Si el film

depositado tiene una porosidad  $\varepsilon$ , una forma de calcular el índice de refracción efectivo es [14]:

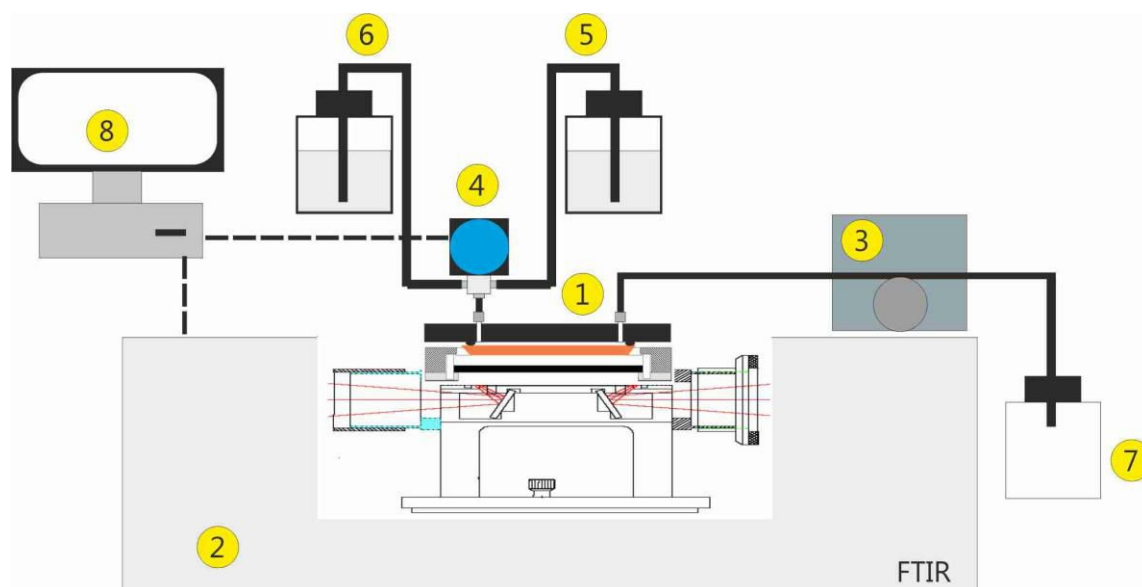
$$n_{ef} = \sqrt{n_c^2(1 - \varepsilon) + n_f^2\varepsilon} \quad (2.9)$$

Donde,  $n_c$  y  $n_f$  son el índice de refracción del catalizador y del fluido respectivamente.

### 2.2.2 Sistema experimental ATR

Para realizar las experiencias de ATR-FTIR se utilizó una celda comercial (Pike Technologies), y una celda diseñada y fabricada íntegramente en el lugar de trabajo. Los detalles de las celdas utilizadas son discutidos en el Capítulo 3.

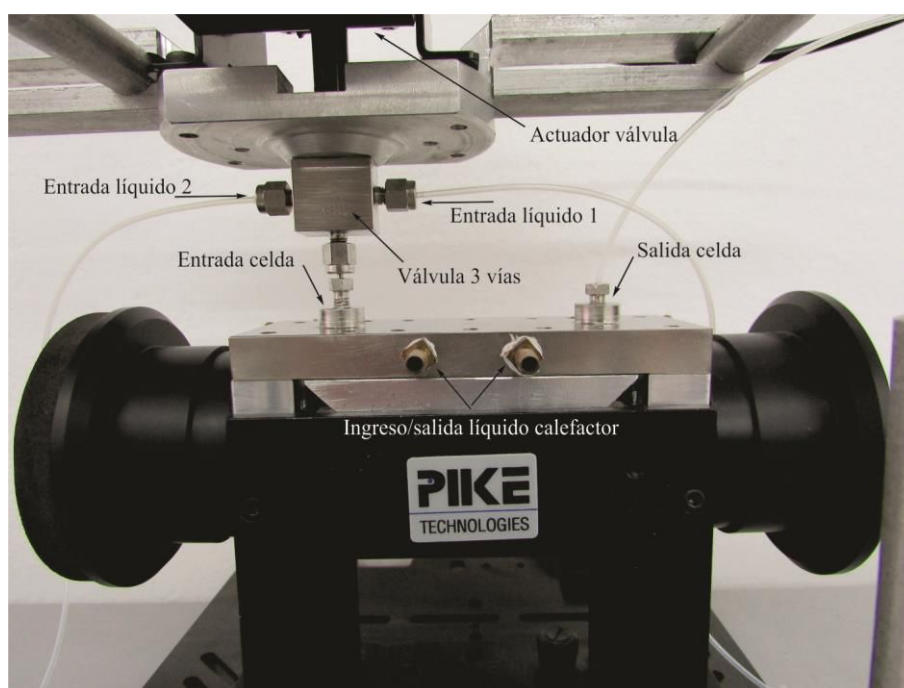
La celda utilizada se montó sobre un soporte de ATR (Pike Technologies) dentro del compartimiento de muestras del espectrofotómetro FTIR (Thermo, Nicolet 8700 equipado con un detector de MCT criogénico). El sistema óptico del espectrofotómetro fue purgado continuamente mediante aire seco (generador de gas de purga Parker Balston FTIR) para eliminar las contribuciones de  $\text{CO}_2$  y vapor de agua de los espectros. En la Figura 2.5 se muestra un esquema del sistema experimental utilizado.



**Figura 2.5:** Esquema del sistema experimental: (1) celda de ATR de flujo pasante; (2) espectrofotómetro FTIR Nicolet 8700; (3) bomba peristáltica conectada con tubos de Viton; (4) válvula neumática de tres vías (Shimadzu VLV-1); (5) y (6) botella de vidrio con reactivos; (7) descarga; (8) PC para sincronizar la válvula de tres vías con el espectrofotómetro FTIR.

Para circular los reactivos líquidos, se empleó una bomba peristáltica libre de pulsaciones (Ismatec ICP4) ubicada al final de la celda, la cual permitió trabajar en el rango 0,1-3 mL/min. El cambio de reactivos se realizó mediante una válvula neumática de tres vías (Shimadzu VLV-1) controlada por un software de computadora y sincronizado con el espectrofotómetro. En la Figura 2.6 se muestra una foto de la celda montada sobre el compartimiento de muestras del espectrofotómetro.

Se registraron espectros de ATR-FTIR resueltos en el tiempo en modo cinético y *rapid-scan* con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , alcanzando una velocidad de adquisición de hasta 1 espectro/0,39 s.



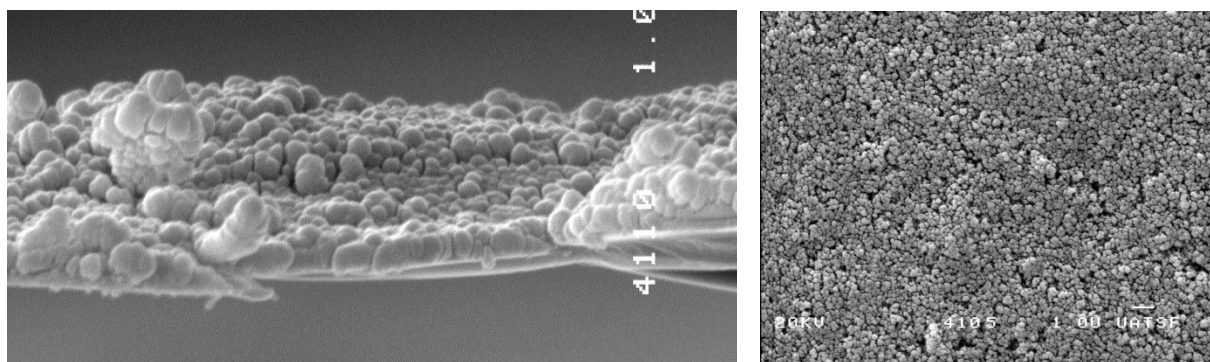
**Figura 2.6:** Celda de ATR montada sobre el compartimiento porta celda del espectrofotómetro.

### *Deposición del catalizador*

En el caso de estudiar una reacción heterogénea por medio de ATR, debe garantizarse que la muestra sea uniforme y esté en perfecto contacto con el IRE, lo cual es uno de los mayores desafíos experimentales en ATR [6,12,13]. Generalmente, el catalizador se deposita en dos formas sobre el IRE: (a) como un película (*e.g.* un *film* metálico) o (b) como capa de catalizador en polvo.

Los *film* metálicos (*e.g.* oro, plata, platino, etc.) se pueden preparar por medio de una deposición por evaporación física (PVD: *physical vapor deposition*) directamente sobre el IRE o por medio de *sputtering*. Mediante estos métodos es posible obtener un film estable de

unos pocos nanómetros. En esta Tesis se realizaron experimentos utilizando un film de Pt depositado sobre un IRE de ZnSe preparado por PVD. Los catalizadores en polvo, como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  o metales soportados sobre óxidos, son depositados de varias formas. La más simple es generar una suspensión concentrada del catalizador y esparcirla sobre el IRE, seguido de un posterior secado [6]. Este procedimiento fue el utilizado en esta Tesis para depositar varios tipos de catalizadores. En general se realizaron los siguientes pasos: (i) molienda del catalizador en mortero, (ii) preparación de la suspensión del catalizador en un solvente mediante sonicado o agitación, (iii) dispersión de la suspensión sobre el IRE, (iv) secado de la suspensión y (v) tratamiento del catalizador previo a las experiencias. En la Figura 2.7 se muestran, a modo de ejemplo, imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la estructura de una película de óxido de titanio preparada de la forma antes descrita.



**Figura 2.7:** Imágenes de SEM del film de  $\text{TiO}_2$ : (A) Vista transversal. (B) Vista superior del film

### 2.3 Espectroscopia infrarrojo de Reflectancia Difusa (DRIFT)

El fenómeno conocido como reflectancia difusa se utiliza en las zonas UV-vis, NIR y MIR de la radiación electromagnética para obtener información espectroscópica molecular. Cuando se aplica en el área de MIR junto con la transformada de Fourier, se conoce como espectroscopia infrarrojo de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFT). Generalmente, se utiliza para obtener espectros de muestras con una preparación mínima, donde ésta se deposita en forma de polvo dentro de una celda diseñada para ese propósito. Las principales ventajas frente a transmitancia, son que no se necesita preparación de la muestra o catalizador (excepto una pequeña molienda en mortero, si las partículas son muy grandes) y que se pueden estudiar muestras con alta absorptividad [4,5].



**Figura 2.8:** Tipos de posibles de reflexión. (A) Reflectancia difusa y (B) reflexión especular

Cuando el haz de IR se irradia sobre una muestra pueden ocurrir dos tipos de reflexiones: (i) regular o especular, donde el haz se refleja directamente en la superficie con el mismo ángulo que la radiación incidente o (ii) reflectancia difusa, donde el haz penetra la muestra y se dispersa en todas las direcciones. Para ser más precisos, la reflexión es siempre localmente con el mismo ángulo (*i.e.* especular), solo que en un sistema de partículas o rugoso, el efecto colectivo hace que no se recupere un haz unidireccional, como ocurre en la reflexión especular, que tiene lugar sobre superficies lisas. En la Figura 2.8 se muestra esquemáticamente los dos tipos de reflexiones posibles. Se utilizan accesorios especialmente diseñados para coleccionar y orientar la luz difusa resultante hacia el detector por medio de grandes espejos elipsoidales, y reducir al mínimo o eliminar la reflectancia especular, ya que puede distorsionar el espectro. La radiación reflejada en forma difusa contiene información de los constituyentes del sólido, como así también de las especies adsorbidas sobre el mismo [4,5].

### 2.3.1 Teoría y definiciones

La técnica de DRIFT es cada vez más utilizada para estudiar la reactividad de las especies superficiales en condiciones reales de reacción. Sin embargo, generalmente es considerada como una técnica cualitativa. No obstante, se ha demostrado que puede ser una herramienta cuantitativamente precisa para estudios *operando*, siempre que se utilice una transformación adecuada de la intensidad difusa y se realice una curva de calibrado relacionando la concentración de un soluto o una especie adsorbida con la intensidad de la señal [15].

El espectro de reflectancia difusa puede describirse mediante el modelo de Kubelka-Munk (KM), el cual relaciona la porción de luz reflejada por la muestra ( $R_\infty = I_{cat}/I_0$ ), con el coeficiente absorción ( $K$ ) y el coeficiente de dispersión ( $S'$ ) [16]:

$$f(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / (2R_\infty) = \frac{K}{S'} \quad (2.10)$$

Donde  $I_{cat}$  es la intensidad dispersada por la muestra. Para un soluto con un coeficiente de

absorción  $K = 2,303aC$  , donde  $C$  es la concentración del soluto en una matriz no absorbente, la función de KM es proporcional a la concentración de la muestra:

$$C = cte f(R_{\infty}) \quad (2.11)$$

La ecuación 2.10 hace referencia a un medio de espesor semi-infinito, condición que es fácilmente alcanzada en la práctica con lechos catalíticos de un par de mm de espesor. Sin embargo, se ha demostrado por medio de curvas de calibración, que la ecuación de KM no es lineal con la concentración del soluto [16]. Esto es atribuido a problemas de reflexión especular, matrices absorbentes y propiedades ópticas no uniformes. Se ha propuesto que para el caso de matrices fuertemente absorbentes de radiación, como en la mayoría de los casos de los materiales catalíticos, la mejor representación lineal de la concentración de un soluto está dada por la pseudo-absorbancia ( $A$ ):

En el caso de adsorbatos, Matyshak y Krylov [17] utilizaron una modificación de la ecuación de KM para relacionar la porción de luz reflejada por la muestra cubierta por una especie adsorbida  $R = I_{cat+ads}/I_0$  con la concentración:

$$\frac{(K + aC)}{S'} = (1 - R)^2/(2R) \quad (2.12)$$

Mediante la combinación de las ecuaciones 2.11 y 2.12, se puede obtener la relación entre la intensidad de una banda de absorción y la concentración de la sustancia adsorbida:

$$\frac{(R_{\infty} - R)}{R_{\infty}} \left( \frac{1}{R} - R_{\infty} \right) = 2\varepsilon C/S' \quad (2.13)$$

Esta ecuación relaciona las intensidades relativas  $R_{\infty} = I_{cat}/I_0$  y  $R = I_{cat+ads}/I_0$  con la concentración del soluto. Los autores han propuesto que para una absorción pequeña de la especie adsorbida la concentración se relaciona con la intensidad por una fórmula análoga a la ecuación de Lambert-Beer:

$$A = -\ln(R/R_{\infty}) = aCl_{ef} \quad (2.14)$$

Donde,  $l_{ef}$  es el camino óptico efectivo de la muestra. Esta ecuación es válida si se cumple que [17]:

$$(R_{\infty} - R)/R_{\infty} \ll 2(1 - R_{\infty})/R_{\infty}^{1/2} \quad (2.15)$$

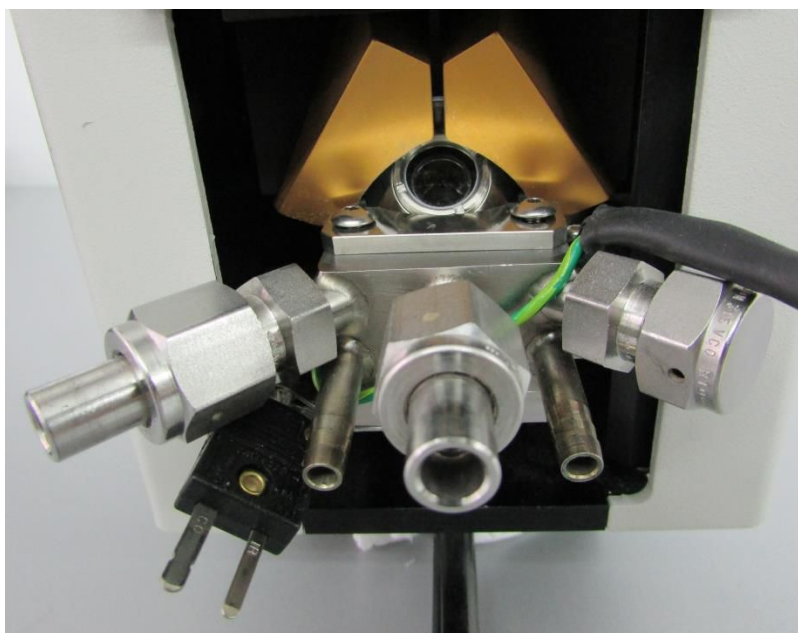
En este sentido, se ha demostrado que para una reflectancia relativa  $R' = R/R_{\infty}$  menor a 0,6; la función de KM es la que mejor relación lineal presenta con la concentración de una especie adsorbida, mientras que para  $0,6 < R' < 1$  la absorbancia es la mejor representación [16]. Este último rango de  $R'$  es el predominante en la mayoría de los estudios por DRIFT, donde la

pérdida de señal debido a la absorción de las especies adsorbidas es débil. Por lo tanto, en la mayoría de los casos, siempre que se cumpla la condición mencionada, se puede relacionar la concentración de una especie adsorbida o de un soluto en forma lineal con la pseudo-absorbancia.

Un problema de esta técnica es que la radiación IR, al ser enfocada en la superficie superior del catalizador, solo "sensa" las primeras micras del lecho catalítico. La profundidad de penetración del haz de IR en la muestra depende del ángulo de incidencia y del material (composición química, tamaño de partículas, etc.) que está siendo estudiado [18,19]. La profundidad de penetración en materiales catalíticos generalmente es menor a 0,2 mm [18] por lo que solo una pequeña porción del lecho es observada. Este factor debe ser considerado cuando se diseñan celdas de reacción como se discutirá en capítulos posteriores.

### 2.3.2 Sistema experimental DRIFT

Para realizar las experiencias de DRIFT-FTIR se utilizó una celda comercial de alta temperatura marca Harrick (Figura 2.9), y una celda diseñada y fabricada íntegramente en el lugar de trabajo. Los detalles de las celdas utilizadas son discutidos en el Capítulo 7.



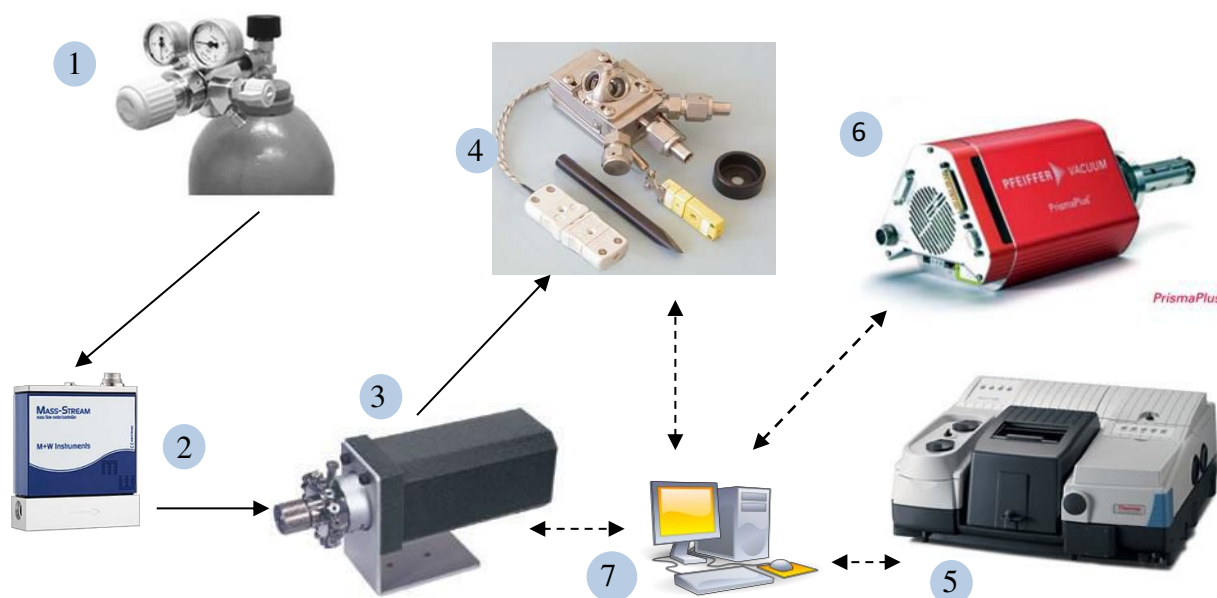
**Figura 2.9:** Celda de DRIFT (Harrick) montada dentro del compartimiento del espectrofotómetro.

La celda de DRIFT utilizada fue montada dentro del compartimiento del espectrofotómetro FTIR (Thermo, Nicolet 8700 equipado con un detector de MCT criogénico). El sistema óptico

del espectrofotómetro fue purgado continuamente mediante aire seco (generador de gas de purga Parker Balston FTIR) para eliminar las contribuciones de  $\text{CO}_2$  y vapor de agua de los espectros. Se registraron espectros de DRIFT resueltos en el tiempo en modo cinético y rapid-scan con una resolución de  $1\text{ cm}^{-1}$  y  $4\text{ cm}^{-1}$ , alcanzando una velocidad de adquisición de hasta 1 espectro/0,39 s.

En los experimentos descritos en el Capítulo 7 se conectó un espectrómetro de masas (Pfeiffer, QMS 200 Primas Plus) a la salida de la celda para cuantificar los reactivos y productos de reacción en fase gas.

Los gases de reacción se hicieron fluir a través del lecho catalítico, de manera tal que la parte superior del catalizador ( $\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ ) fue medida por el haz de IR. La cantidad de catalizador utilizada en la celda de Harrick fue de 25-50 mg, dando un alto de lecho de 2-3 mm. La celda fue conectada a los cilindros de gas por medio de líneas de acero inoxidable de pequeño volumen y el flujo de gases ajustado por controladores de flujo másico. El cambio de gases fue realizado por medio de una válvula actuada electrónicamente (Vici-Valco Instruments) de flujo pasante continuo, la cual evita caídas de presión durante los cambios. Esta válvula fue sincronizada con el espectrofotómetro por medio de una PC. En la Figura 2.10 se muestra el esquema experimental básico utilizado.



**Figura 2.10:** Sistema experimental para realizar estudios de DRIFT: (1) Tubo de gases; (2) controladores de caudal másico; (3) válvula electrónica de 10 vías (Vici-Valco Instruments); (4) celda de DRIFT (Harrick); (5) espectrofotómetro FTIR Nicolet 8700; (6) espectrómetro de masas (Pfeiffer, QMS 200 Primas Plus); (7) PC para sincronizar la válvula con el espectrofotómetro FTIR.



## 2.4 Espectroscopia de Excitación Modulada (MES)

Como se describió anteriormente, al realizar estudios por FTIR *in-situ*, los espectros obtenidos contienen generalmente señales de reactivos, especies adsorbidas activas y espectadoras, productos, solventes y el catalizador mismo, las cuales, pueden estar fuertemente solapadas, lo que dificulta la identificación y seguimiento de las especies realmente activas en la reacción. Es así que varios grupos de investigación han realizado un valioso esfuerzo para desarrollar técnicas transitorias de espectroscopia IR en modo *operando* para obtener datos cinéticos cuali- y cuantitativos. Por ejemplo, se puede utilizar el método de relajación, el cual consiste en cambiar algún parámetro del sistema (*e.g.* concentración de un reactivo, temperatura, etc.) y seguir la evolución de las señales en el tiempo. Adicionalmente, esta técnica permite obtener información cinética intrínseca de la reacción.

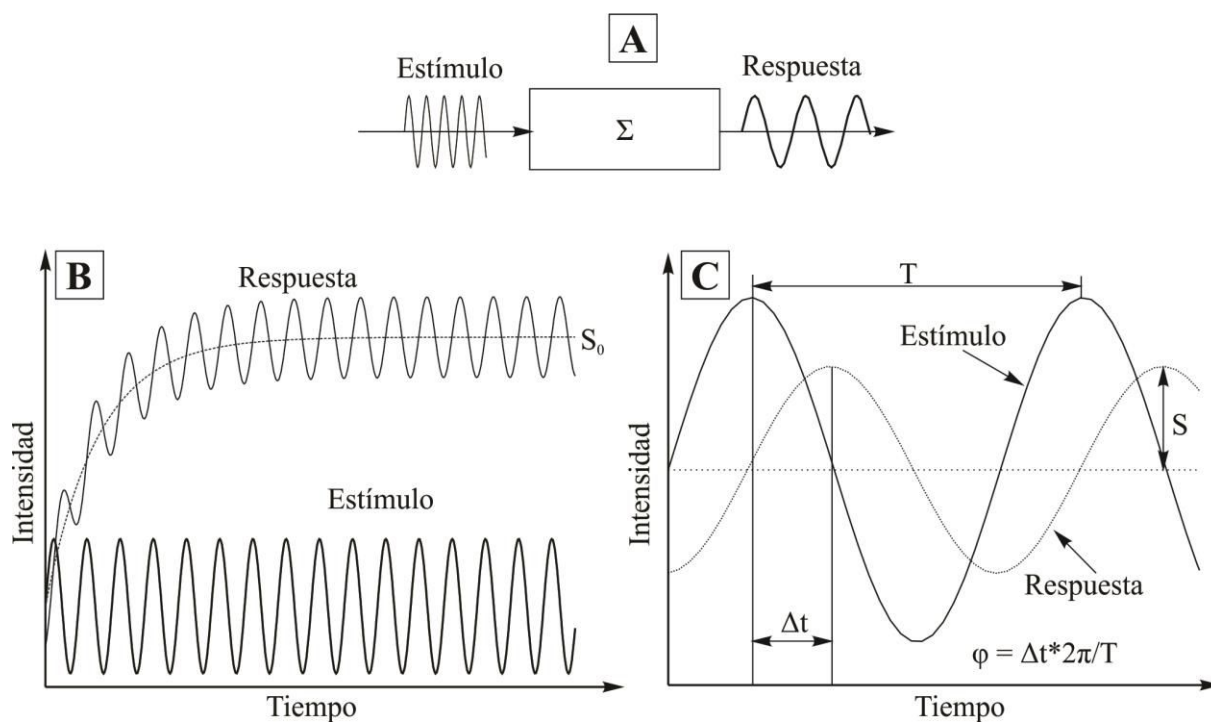
En este sentido, se han realizado exitosamente estudios por DRIFT-SSITKA acoplado con espectrometría de masas (MS) sobre la reacción de WGS, obteniendo no solo datos de actividad, sino que también permitiendo diferenciar entre los distintos intermediarios superficiales activos y aquellos que son espectadores de la reacción [20,21]. De forma rigurosa, los estudios por DRIFT-SSITKA, son hasta el momento una herramienta única para diferenciar objetivamente entre intermediarios y espectadores de reacción en condiciones de *operando*, debido a que durante el intercambio isotópico el potencial químico se mantiene (prácticamente) constante. No obstante, las técnicas de intercambio isotópico están limitadas a reacciones relativamente simples (reactivos y productos con “pocos átomos”) ya que en reacciones de moléculas más complejas las posibles combinaciones de intercambios isotópicos (scrambling) complican extremadamente el análisis de los resultados [22]. Además, el factor económico no puede ignorarse, ya que el costo de los reactivos marcados isotópicamente es considerablemente alto.

Por otra parte, en los últimos años, se ha comenzado a desarrollar una novedosa metodología para realizar estudios de mecanismos de reacción mediante el análisis de perturbaciones periódicas de un sistema reaccionante. Esta metodología, formalizada a partir del trabajo pionero de Baurecht y Fringeli [23], se conoce como espectroscopia con excitación modulada (MES). Los experimentos de MES están basados en la perturbación de un sistema en ee por una variación periódica de un parámetro (o estímulo) cuidadosamente elegido, tal como la temperatura, presión, concentración de un reactivo, radiación, etc. La respuesta del sistema a este estímulo modulado también será periódica, mostrando la misma frecuencia de estimulación pero con un desplazamiento en la fase. Sin embargo, no todas las especies serán afectadas por el parámetro. Las especies activas se verán perturbadas por el estímulo, mientras

que las especies espectadoras de la reacción no serán afectadas permaneciendo estáticas. Así, perturbaciones del ee monitoreadas por espectroscopia IR tiene la potencialidad de detectar selectivamente especies directamente involucradas en una reacción, en condiciones reales de reacción (*operando*), y localizadas en la interfaz gas-sólido (DRIFT) o líquido-sólido (ATR).

### 2.4.1 Fundamentos teóricos

Cuando un sistema es perturbado por un parámetro externo, éste evoluciona hasta un estado cuasi-estacionario, donde oscila con una frecuencia ( $\omega$ ) igual a la frecuencia de estimulación pero con un retardo de fase ( $\varphi$ ). La amplitud y el retardo de fase de la respuesta dependen de la frecuencia del estímulo y contienen información cinética del sistema. En la Figura 2.11A se muestra esquemáticamente la situación descrita, donde un sistema ( $\Sigma$ ) es "observado" por una técnica espectroscópica, y al mismo tiempo perturbado por un estímulo oscilante. En la Figura 2.11B se presenta la evolución temporal del estímulo y la respuesta de una especie activa. Una vez alcanzado el estado cuasi-estacionario, la especie activa oscila con una amplitud ( $\Delta S$ ) y con un retraso ( $\varphi$ ) como se muestra en la Figura 2.11C. Este retado de fase contiene información cinética intrínseca de la reacción [24].



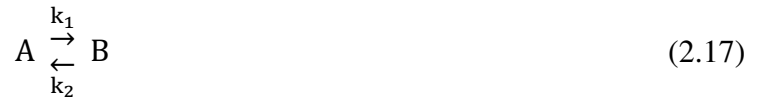
**Figura 2.11:** Representación esquemática de MES (A) Esquema de un sistema perturbado por un estímulo. (B) Intensidad del estímulo y la respuesta en función del tiempo. (C) detalle del retardo entre el estímulo y la respuesta.

La respuesta ( $S(t)$ ) de la especie, una vez alcanzado el estado cuasi-estacionario, está dada por:

$$S(t) = S_0 + \Delta S \text{sen}(\omega t - \varphi) \quad (2.16)$$

Donde,  $S_0$  es el valor constante de la respuesta.

Por ejemplo, para una reacción de primer orden reversible, donde un reactivo A se convierte en un reactivo B y viceversa como se muestra en la ecuación 2.17; la modulación periódica de A producirá una respuesta en B también modulada



Las ecuaciones que gobiernan el modelo, suponiendo reactor mezcla perfecta son:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A + k_2 C_B \quad (2.18)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (2.19)$$

Donde,  $C_A$  y  $C_B$  son las concentraciones de A y B,  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de reacción directa e inversa. Resolviendo las ecuaciones diferenciales 2.18 y 2.19 mediante transformada de Laplace, se obtiene:

$$\frac{\overline{C_B}}{\overline{C_A}} = G(i\omega) = \frac{k_1}{k_2} \left[ \frac{(1 - \frac{i\omega}{k_2})}{1 + (\frac{\omega}{k_2})^2} \right] \quad (2.20)$$

Donde,  $G(i\omega)$  es la función de transferencia que vincula  $C_A$  con  $C_B$ , compuesta por una parte real ( $Re$ ) y una parte imaginaria ( $Im$ ). El retardo de fase de B con respecto de A y la relación de amplitud ( $AR$ ) de B en función de la frecuencia del estímulo se obtiene a partir de la función de transferencia:

$$\tan(\varphi_B - \varphi_A) = -\frac{Im}{Re} = \omega/k_2 \quad (2.21)$$

$$AR = \sqrt{Re^2 + Im^2} = \frac{k_1/k_2}{\sqrt{1 + (\omega/k_2)^2}} \quad (2.22)$$

Realizando experiencias con varias frecuencias de modulación y calculando el retardo de fase de acuerdo a la Figura 2.11C para cada una, se puede extraer el valor de la constante de reacción inversa ( $k_2$ ). Puede observarse que para una frecuencia de modulación pequeña, se consigue un desfase también pequeño, mientras que para mayores valores de frecuencia, el

desfasaje es mayor. Sin embargo, la relación con la amplitud es inversa, por lo que al trabajar con frecuencias altas solo se logran amplitudes pequeñas.

Cabe destacar, que estas afirmaciones son ciertas para sistemas de primer orden, *i.e.*, para sistemas lineales. En el caso de sistemas no lineales, como la mayoría de las reacciones químicas que involucran dos o más especies o reacciones de órdenes superiores, en la respuesta habrá frecuencias armónicas de orden superior [23,24]. En este caso, la respuesta de una función periódica puede ser escrita como una serie de Fourier:

$$S(t) = S_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \Delta S_k \text{sen}(k\omega t + \varphi_k) \quad (2.23)$$

Donde,  $k$  es el múltiplo de la frecuencia ( $k = 1$  es la frecuencia fundamental y  $k > 1$  son las frecuencias superiores),  $\Delta S_k$  es el coeficiente de Fourier y  $\varphi_k$  es el ángulo de fase para la frecuencia  $k$ -ésima. El análisis de la respuesta al estímulo y la relación de los parámetros involucrados en el sistema (reacción) con la frecuencia de excitación son más engorrosos en sistemas no-lineales. Generalmente, se realiza una linealización de las ecuaciones diferenciales y se procede como en el ejemplo cuando la amplitud de las perturbaciones es pequeña [25]. Una de las principales ventajas de los experimentos modulados, en comparación con la técnica de relajación, es el aumento de la sensibilidad por la posibilidad de promediar varios ciclos de la respuesta en un solo período. Asimismo, mediante la aplicación del método de detección sensible a la fase (PSD), el cual es explicado en la sección 2.4.2, se pueden obtener de forma precisa los retardos de para las frecuencias armónicas.

Un problema de orden práctico para la implementación de experimentos de MES es la generación de estímulos sinusoidales. Esto puede lograrse en algunos casos, no sin cierta dificultad, por ejemplo generando cambios de concentración graduales con forma sinusoidales empleando controladores de caudal sincronizados con una PC y programas de control como LabView© [26-28]. Sin embargo, en general es más sencillo realizar cambios periódicos con “ondas cuadas”, por ejemplo obturando un fuente de radiación o conmutando la posición de una válvula para cambiar la concentración de reactivos dentro de la celda. Urakawa et al. [29] realizaron un estudio analítico sobre el empleo de estimulaciones con forma de onda cuadrada y demostraron que, al poder describirse como una sumatoria de senos (serie impar de funciones seno), esta metodología puede utilizarse y, más aún, obtener análisis de órdenes superiores (sobre tonos) como se presentará a continuación. Trabajando de esta manera, el método brinda información de frecuencias de órdenes superiores en un solo experimento, mientras que si se utilizan ondas sinusoidales se debe hacer un experimento para cada frecuencia de estimulación.

### 2.4.2 Método de Detección Sensible a la Fase (PSD)

Como se mencionó anteriormente, el análisis de los espectros obtenidos luego de perturbar periódicamente un sistema puede ser realizado mediante técnicas cualitativas, como correlación 2D [30], y cuantitativas, *e.g.* de respuesta frecuencial en el marco de la teoría del control de sistemas [25].

Un mejor análisis de la información obtenida puede llevarse a cabo mediante el método PSD alcanzando una mayor resolución. El tratamiento matemático consiste en la demodulación de la señal oscilante ( $S(t)$ ) desarrollado por Baurecht y Fringeli [23]:

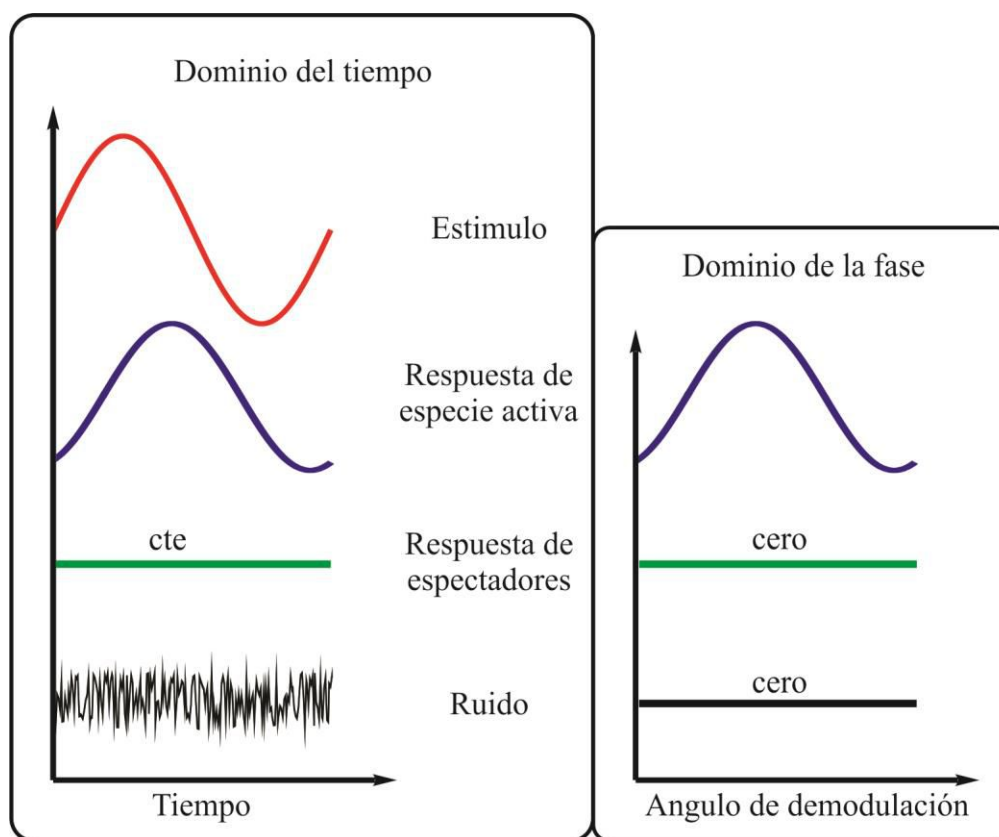
$$S_k(\lambda, \phi_k^{PSD}) = \frac{2}{T} \int_0^T S(\lambda, t) \cdot \text{sen}(k\omega t + \phi_k^{PSD}) dt \quad (2.24)$$

Donde,  $T$  es la duración del período,  $\omega$  es la frecuencia de oscilación,  $k$  es el índice de demodulación,  $\phi_k^{PSD}$  es el ángulo de demodulación para la frecuencia  $k\omega$ , y  $S(t)$  y  $S_k(\phi_k^{PSD})$  son la respuestas de especies activas en el dominio de tiempo y de fase, respectivamente. En otras palabras la ecuación 2.24 transforma los espectros resueltos en el tiempo,  $S(t)$ , en espectros resueltos en la fase,  $S_k(\phi_k^{PSD})$ . El ángulo de demodulación,  $\phi_k^{PSD}$ , es el nuevo parámetro introducido y es variado por el operador de 0 a  $2\pi$ . La respuesta en el dominio de fase para una estimulación armónica puede obtenerse analíticamente de la ecuación 2.25 [23]:

$$S_k(\lambda, \phi_k^{PSD}) = \Delta S_k \cos(\varphi_k - \phi_k^{PSD}) \quad (2.25)$$

Donde,  $\Delta S_k$  es la amplitud de la modulación y  $\varphi_k$  es el retardo de fase de la señal en consideración. Cuando el ángulo de demodulación  $\phi_k^{PSD}$  es igual al retardo de fase  $\varphi_k$  el coseno de la ecuación 2.25 se vuelve igual a 1 y la señal  $S_k(\phi_k^{PSD})$  se vuelve máxima. Por lo tanto, aplicando el método mediante la ecuación 2.24 a una señal, de la cual se desconoce el retardo de fase, se puede obtener el mismo y la amplitud cuando la respuesta es máxima.

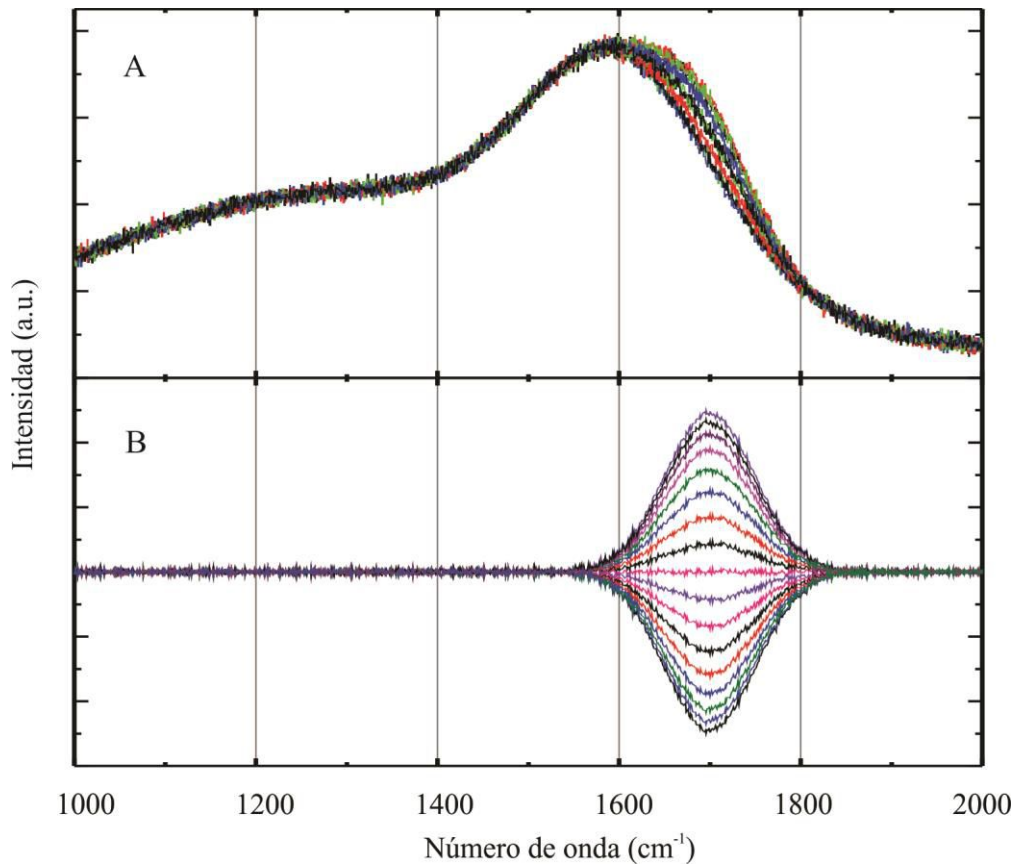
El método PSD posee las siguientes ventajas: (i) los espectros en el dominio de fase permiten distinguir y separar fácilmente las señales estáticas de las señales que cambian; es decir, especies espectadoras de intermediarios activos; (ii) se mejora la relación señal-ruido en el espectro; y (iii) los retrasos en las señales de diferentes especies activas, que se deben al mecanismo de reacción, se distinguen mejor en el dominio de fase que en dominio del tiempo. En la Figura 2.12 se muestra un esquema resumiendo las principales ventajas del método.



**Figura 2.12:** Esquema de las principales ventajas de PSD.

Los retrasos de fase de las diferentes señales (por ejemplo, especies intermediarias) pueden determinarse con precisión por el PSD, es decir, el valor de ángulo de fase de  $\phi_k^{PSD}$  en que la amplitud alcanza un máximo. Los retardos de fase y las amplitudes de las señales en el dominio de fase contienen información cinética del sistema, y se puede estudiar así el comportamiento dinámico. Como se mostró en las ecuaciones 2.20 a 2.22, empleando estos valores de retardo de fase pueden estimarse valores de constantes cinéticas para determinados procesos. Entonces, basado en los valores de  $\phi_k$ , es posible diferenciar las distintas especies intermediarias y postular los mecanismos de reacción.

En la Figura 2.13 se muestra un ejemplo de la aplicación de la metodología MES-PSD. En la Figura 2.13A se muestran los espectros simulados en el dominio del tiempo durante un ciclo completo de MES. Como puede verse, los espectros presentan una banda ancha, un pico centrado en  $1600\text{ cm}^{-1}$  y se observa un pequeño hombro entre  $1650\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  que es afectado por el estímulo. Los cambios en esta señal no son fácilmente observables en los espectros y tampoco es posible distinguir la posición del pico. Sin embargo, luego de aplicar el método PSD se observa claramente la señal afectada por el estímulo aplicado a  $1700\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la banda intensa y la línea de base que no son afectadas por el estímulo son filtradas. Adicionalmente, se observa una mejora en la relación señal/ruido.



**Figura 2.13:** Ejemplo de aplicación de MES-PSD mediante espectros simulados. En **(A)** se muestran los espectros en el dominio del tiempo para un período completo de oscilación. En **(B)** se muestran los espectros en el dominio de la fase luego de realizar la demodulación por PSD.

La metodología PSD fue implementada empleando el programa libre Octave GPL [31]. Sintéticamente, de las experiencias se obtiene la absorbancia en función del número de onda y del tiempo:  $A(\lambda, t)$ . La cual, se puede representar como una matriz  $\bar{A}_{(m \times n)}$ , donde el elemento  $A_{i,j}$  es el valor de absorbancia para el número de onda en posición  $i$  y el tiempo en posición  $j$ . Posteriormente, se construye la función seno, la cual es un vector de tamaño  $n$ :

$$f = \text{sen}(k\omega t + \phi_k^{PSD}) \quad (2.26)$$

Donde el tiempo  $t$  puede escribirse como el producto del elemento  $j$  por el paso del tiempo ( $\Delta t$ ):

$$t = (j - 1)\Delta t; \text{ con } j = 1, 2 \dots n \quad (2.27)$$

La frecuencia angular puede escribirse como:

$$\omega = 2\pi/T \quad (2.28)$$

Donde  $T$  es el período de la oscilación. Por otro lado, el paso del tiempo es  $\Delta t = T/(n - 1)$ ; con lo que la ecuación 2.26 queda:

$$f = \text{sen} \left( \frac{2\pi k (j - 1)}{n} + \phi_k^{PSD} \right) \quad (2.29)$$

Se adopta la frecuencia fundamental ( $k=1$ ), se elige un valor de ángulo de fase y se multiplica la función por cada una de las filas de la matriz  $A(\lambda, t)$ :

$$P(\lambda, t) = \bar{P}_{(m \times n)} = \bar{A}_{(m \times n)} \cdot f_{(n \times 1)} \quad (2.30)$$

Luego se integra el producto obtenido en el tiempo:

$$A_1(\lambda, \phi_1^{PSD}) = \int_0^T P(\lambda, t) dt \quad (2.31)$$

El cálculo se repite para ángulos de fase entre  $0^\circ$  y  $360^\circ$ . Con lo cual se obtiene una matriz  $A(\lambda, \phi^{PSD})$ , la cual representa los espectros en función del ángulo de fase. Es decir, se han transformado los espectros del dominio del tiempo al dominio de la fase. Posteriormente, el proceso se puede realizar para frecuencias armónicas ( $k>1$ ).

## 2.4 Referencias

1. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Smith, B.C, 2<sup>nd</sup> Edition, **2011**.
2. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, B. Stuart, Willey. **2000**.
3. Spectroscopy in Catalysis: An introduction, 3era Edición, J.W. Niemantsverdriet, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
4. J. Ryzkowski, *Catal. Today*, 68 (**2001**) 263, y referencias ahí citadas.
5. In-situ Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis, J.F. Haw, Wiley-VCH, **2002**.
6. T. Bürgi, A. Baiker, *Adv. Catal.*, 50 (**2006**) 227.
7. Surface Electrochemistry: A molecular Level Approach, J.O.M. Bockris. Plenum, New York, **1993**.
8. W. Kaim, J. Fiedler, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (**2009**) 3373.
9. N.J. Harrick, *Phys. Rev. Lett.*, 4 (**1960**) 224.
10. N.J. Harrick, *J. Opt. Soc. Am.*, 55 (**1965**) 851.
11. J. Fahrenfort, *Spectrochim. Acta.*, 17 (**1961**) 698.
12. B.L. Mojet, S.D. Ebbesen, L. Lefferts, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (**2010**) 4643.
13. J.M. Andanson, A. Baiker, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (**2010**) 4571.
14. M. M. Braun, L. Pilon, *Thin Solid Films*, 496 (**2006**) 505.
15. F. Meunier, *Catal. Today*, 155 (**2010**) 164.
16. J. Sirita, S. Phanichphant, F.C. Meunier, *Anal. Chem.*, 79 (**2007**) 3912.
17. V.A. Matyshak, O.V. Krylov, *Catal. Today*, 25 (**1995**) 1.



- 
18. C. Mondelli, V. Dal Santo, A. Trovarelli, M. Boaro, *Catal. Today*, 113 (2006) 81.
  19. K. Moradi, C. Depecker, J. Barbillat, J. Corset, *Spectrochim. Acta A*, 55 (1998) 43.
  20. F. Meunier, D. Reid, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, 247 (2007) 277.
  21. A. Goguet, F.C. Meunier, D. Tibiletti, J.P. Breen, R. Burch, *J. Phys. Chem. B.*, 108 (2004) 20240.
  22. *Isotopes In Heterogeneous Catalysis*, J.S.J. Hargreaves, D. Jackson, G. Webb, Catalytic Science Series, Vol. 4, Imperial College Press, 2006.
  23. D. Baurecht, U.P. Fringeli, *Rev. Sci. Instrum.*, 72 (2001) 3782.
  24. *Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials*. U.P Fringeli, H.H. Günthard, D. Baurecht, New York, 2000.
  25. *Chemical Process Control: An introduction to theory and practice*, G. Stephanopoulos, Prentice-Hall, 1984.
  26. EE. Ortelli, J. Wambach, A. Wokaun, *Appl. Catal. A: Gen.*, 216 (2001) 227.
  27. EE. Ortelli, J. Wambach, A. Wokaun, *Appl. Catal. A: Gen.*, 192 (2000), 137.
  28. EE. Ortelli, A. Wokaun, *Vibrational Spectrosc.*, 19 (1999) 451.
  29. A. Urakawa, T. Bürgi, A. Baiker, *Chem. Phys.*, 324 (2006) 653.
  30. I. Inoda, *Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 8116.
  31. Octave GPL. [www.octave.org](http://www.octave.org)



# Capítulo 3

---

**Diseño y límites operacionales de  
un micro-reactor espectroscópico  
de ATR-FTIR para el estudio de  
reacciones en la interfase  
líquido/sólido**

### 3.1 Introducción

Como se mencionó en los capítulos 1 y 2 la espectroscopia IR de Reflexión Total Atenuada (ATR) es una técnica apropiada para investigar mecanismos de reacción en sistemas líquido/sólido, debido a que posibilita la detección de especies adsorbidas sobre un catalizador en condiciones reales de reacción [1]. Sin embargo, los reactores espectroscópicos para realizar investigaciones de reacciones catalíticas heterogéneas en fase líquida se encuentran aún poco desarrollados, posiblemente como consecuencia de los problemas de diseño y análisis cuantitativos que existen cuando se trabaja en fase condensada.

Es así que, en la mayoría de los estudios reportados, se utiliza una celda de ATR como técnica cualitativa para determinar especies intermediarias [1], y en algunos casos se realiza la medición de datos cinéticos sin tener en cuenta los problemas de transferencia de masa involucrados [2]. Por lo tanto, si se desea obtener información cuantitativa, es decir, determinar velocidades de reacción intrínsecas, los aspectos ingenieriles de una celda de ATR de flujo pasante deben ser desarrollados. Más precisamente, para extraer en forma correcta información cinética intrínseca de etapas elementales de reacción como la adsorción o la reacción superficial, el transporte de masa dentro de la celda de ATR debe ser considerado. Es así, que Baiker y colaboradores [3] demostraron que, debido a la fluido-dinámica característica de las celdas de ATR, el fenómeno de transporte de masa está gobernado por el mecanismo de convección-difusión. Posteriormente, Bieri y Bürgi [4] utilizaron dicho modelo para calcular la velocidad relativa de adsorción y desorción de prolina sobre monocapas auto-ensambladas de L-glutación sobre oro por medio de MES-ATR.

No obstante, para nuestro conocimiento, no se habían reportado trabajos sistemáticos y cuantitativos de la caracterización del impacto de las limitaciones de transferencia de masa para realizar investigaciones en una celda de ATR bajo condiciones de control químico. En este Capítulo se presenta el diseño optimizado y la caracterización fluido-dinámica de una celda de flujo pasante de ATR para realizar experimentos transitorios en la interfase líquido/sólido. Asimismo, se muestra un análisis teórico y experimental de los límites operacionales para obtener parámetros cinéticos intrínsecos de reacciones bajo condiciones de control químico. Parte de lo que se describe en este Capítulo fue publicado en la revista *Chemical Engineering Journal* [5].

## 3.2 Experimental

### 3.2.1 Sistema experimental

La disposición experimental utilizada fue la descrita en el Capítulo 2. Para realizar las experiencias se utilizó una celda comercial (Pike Technologies) y una celda diseñada y construida en nuestros laboratorios de INTEC. El IRE utilizado fue un cristal trapezoidal de 45° de ZnSe, cuyas dimensiones son 80 x 10 x 4 mm, dando un total de 10 reflexiones internas.

Para las experiencias de caracterización del flujo dentro de las celdas se empleó tetracloruro de carbono (CarboErba grado HPLC, 99%), alcohol iso-propílico (Cicarelli, 99,8%), Tritón X-100 (Sigma-Aldrich) y agua desionizada (18 MΩ).

Para los experimentos de adsorción de CO se preparó un film de Pt de ca. 10 nm por medio de PVD como se describió en el Capítulo 2. Previo a las medidas, se llevó a cabo un procedimiento de limpieza del film de platino mediante un tratamiento ex situ bajo flujo de H<sub>2</sub> (50 mL/min) a 473 K durante 2 h, seguido de un barrido con He puro a la misma temperatura (30 min) y enfriamiento hasta temperatura ambiente. Luego, el Pt/ZnSe se montó en la celda de ATR, se realizó una purga con He y fue expuesto nuevamente a H<sub>2</sub> (5 mL/min) a 293 K durante 1 h. Antes de introducir líquidos en la celda, la misma fue purgada nuevamente con He puro.

Por otro lado se depositó un catalizador de Pt(0,38%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre el IRE de ZnSe. Para tal fin, se preparó una suspensión del catalizador de 2,2 mg/mL en agua desionizada y se homogeneizó por sonicación durante 4 h. Una alícuota de 1 mL fue dispersada sobre el cristal y secado en estufa a 333 K durante 2 h. Luego, el IRE recubierto fue tratado de la misma forma que el Pt/ZnSe.

Se estudió la adsorción de CO en fase acuosa sobre Pt/ZnSe y Pt(0,38%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnSe. Para estas experiencias se empleó una solución saturada de CO en agua deionizada (18 MΩ), preparada mediante burbujeo continuo de monóxido de carbono (Sigma-Aldrich 99,999%) empleando saturadores de gas sumergidos en un baño termostático a 298 K. La concentración de CO en agua en estas condiciones es de 0,93 mM. El caudal de gases fue ajustado en 20 mL/min por medio de controladores de caudal másico. Antes de realizar las experiencias las soluciones se burbujearon durante 4 h para estabilizar sus concentraciones. Se realizaron experiencias comparativas de adsorción de CO en fase gas fluyendo CO(5%)/He (5 mL/min) dentro de la celda de ATR con el cristal de Pt/ZnSe.

### 3.2.2 Simulaciones computacionales

#### 3.2.2.1 Modelado y simulación fluidodinámica de la celda

El diseño eficiente de un dispositivo microfluidico requiere, en primer lugar, el conocimiento del perfil de velocidades del líquido en las regiones de transporte y reacción. Para ello, se realizaron simulaciones numéricas con el fin de estudiar las líneas de corriente 3D en la celda de ATR, principalmente en las regiones de entrada y salida. En el marco de la mecánica de medios continuos, la velocidad  $\mathbf{v}$  y la presión  $p$  son gobernadas por la ecuación de Navier-Stokes [6]:

$$-\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3.1)$$

$$\rho \left( \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T)] \quad (3.2)$$

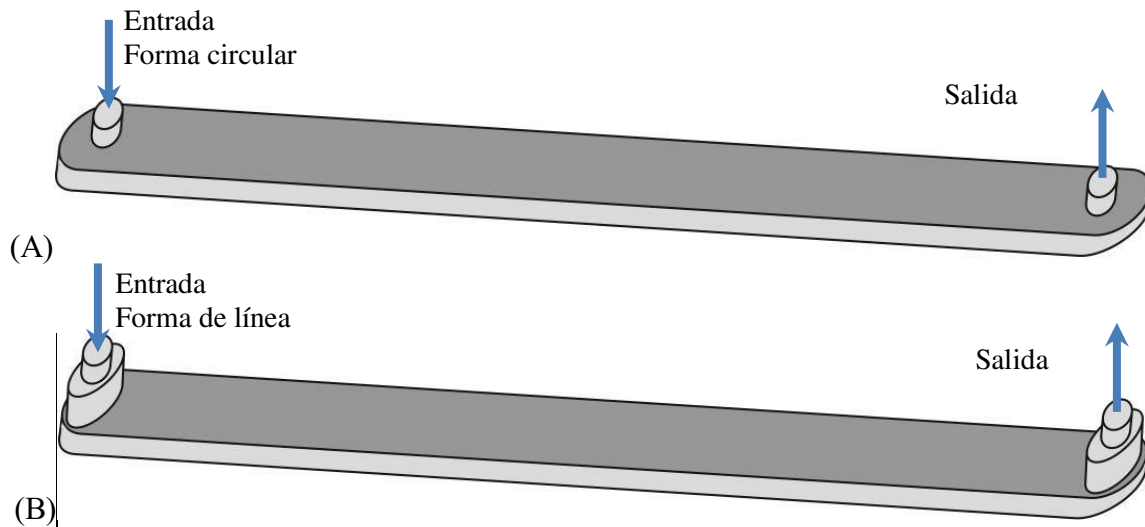
La ecuación 3.1 representa la conservación de masa para un fluido incompresible. La ecuación 3.2 expresa la conservación de momento de un fluido Newtoniano con densidad  $\rho$  y viscosidad  $\mu$ . Se consideraron dos dominios computacionales que contienen el líquido, los cuales se muestran en la Figura 3.1. Se impuso la condición de no resbalamiento en las paredes y se asumieron condiciones isotérmicas. Además, el caudal en la celda fue impuesto eligiendo la velocidad apropiada en el ingreso. Se eligió un perfil de flujo uniforme en la entrada y una presión relativa igual a cero en la salida.

Las simulaciones numéricas fueron realizadas en PETSc (*Portable Extensible Toolkit for Scientific Computation*)-FEM (*Finite Element Method*), el cual es un código paralelo primariamente dirigido a elementos finitos de cálculo 2D y 3D, en redes generales no estructuradas [7]. PETSc-FEM proporciona un conjunto de programas de aplicaciones especiales dirigidas a una gran variedad de problemas multi-físicos. En particular, los cálculos de flujo presentados en esta Tesis se realizaron con el módulo de Navier-Stokes. Para más detalles ver la referencia [8]. La visualización y post-procesamiento de los resultados se llevaron a cabo en ParaView 3.6 [9]

#### 3.2.2.2 Modelado y simulación de la transferencia de masa en la celda

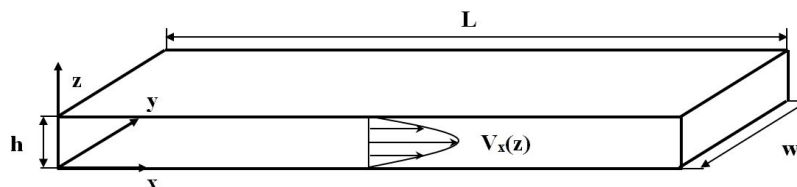
Las simulaciones 3D descriptas anteriormente demandarían un tiempo computacional excesivo si se desearía resolver el problema de convección-difusión de una especie en la geometría completa de la celda. En lugar de eso, se puede tomar ventaja de la relación ancho/alto de la celda ( $\sim 14$ ), y de que el flujo está completamente desarrollado (ver sección 3.3.1, Figura 3.3), lo cual produce un perfil de flujo unidimensional a lo largo de la celda.

Estas simplificaciones permiten realizar cálculos numéricos de los fenómenos de transporte en forma precisa y en tiempos relativamente cortos.



**Figura 3.1:** Esquema del dominio de flujo en 3D utilizado para los cálculos fluido-dinámicos. (A) Celda con puertos de entrada/salida de forma circular; (B) celda con puertos de entrada/salida en forma de ranura.

Consecuentemente, se realizaron las siguientes consideraciones al modelo del problema de convección-difusión en el dominio computacional mostrado en la Figura 3.2: (1) Se supone flujo laminar, ya que la celda opera con bajos números de Reynolds ( $Re < 5$ ): (2) el perfil de velocidades es uniforme en la dirección- $y$ , y está totalmente desarrollado en la dirección- $x$  (salvo en las zonas de entrada/salida, las cuales son relativamente pequeñas), por lo tanto, la velocidad solo varía en la dirección- $z$ ; (3) las variaciones de concentración en la dirección- $y$  son despreciables; (4) no hay adsorción de las especies en la superficie del IRE; y (5) se consideran soluciones diluidas.



**Figura 3.2:** Esquema rectangular de la celda de flujo. Dominio simplificado para simular los fenómenos de transporte. Las dimensiones de la celda son  $h = 250 \mu\text{m}$ ,  $w = 3,4 \text{ mm}$ ,  $L = 70,7 \text{ mm}$ .

En este contexto, la ecuación de conservación para una especie  $i$ , sin reacción química, está dada por [6,10]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial C_i}{\partial x} v_x(z) = D_i \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) \quad (3.3)$$

donde,  $C_i$  es la concentración molar,  $D_i$  es el coeficiente de difusión y  $v_x(z)$  es el perfil de velocidad dado por [6]:

$$v_x(z) = 6U \left[ \left( \frac{z}{h} \right) - \left( \frac{z}{h} \right)^2 \right] \quad (3.4)$$

En la ecuación 3.4,  $U$  es la velocidad media, obtenida como  $U = Q_v/(wh)$ , donde  $Q_v$  es el caudal volumétrico. Este perfil de velocidad es en estado estacionario, e incluye la condición de no resbalamiento en las paredes. Para la concentración de la especie  $i$ , las condiciones de contorno en el dominio de flujo de la Figura 3.2 son:

Para  $t > 0$ :

$$z = 0; \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad (3.5) \quad x = 0; \quad C_i = C_i^0 \quad (3.7)$$

$$z = h; \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad (3.6) \quad x = L; \quad \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \quad (3.8)$$

La condición inicial para la especie  $i$  es:

$$t = 0 \quad 0 \leq x \leq h, \quad 0 \leq z \leq L, \quad C_i = 0 \quad (3.9)$$

Finalmente, es necesario recordar que en la celda de ATR solo se registra la señal del fluido en las cercanías del IRE, debido al decaimiento exponencial de la onda evanescente (ver sección 2.3.1). Con el fin de comparar la simulación numérica con los resultados experimentales, se puede calcular la absorbancia normalizada del soluto  $i$  por medio de la siguiente ecuación [11]:

$$A_N(\lambda, t) = \frac{2}{Ld_p} \int_0^L \int_0^h \frac{C_i(x, z, t)}{C_i^0} e^{-2z/d_p} dz dx \quad (3.10)$$

donde,  $A_N(\lambda, t)$  es la absorbancia normalizada relativa a la concentración máxima  $C_i^0$  y  $d_p$  es la profundidad de penetración del haz evanescente definido en la sección 2.3.1.

La ecuación 3.10 está normalizada en el largo  $L$ , debido a que se utiliza una celda de ATR de múltiples reflexiones para aumentar la señal de las especies en todo el largo del IRE. Por lo tanto, mediante las ecuaciones 3.3-3.9 se obtiene la concentración de la especie  $i$  en el dominio de la celda y la absorbancia IR normalizada se calcula de la ecuación 3.10.



Las ecuaciones 3.3-3.10 fueron resueltas numéricamente mediante el método de diferencias finitas implementado en Octave [11; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

### 3.3 Resultados y discusión

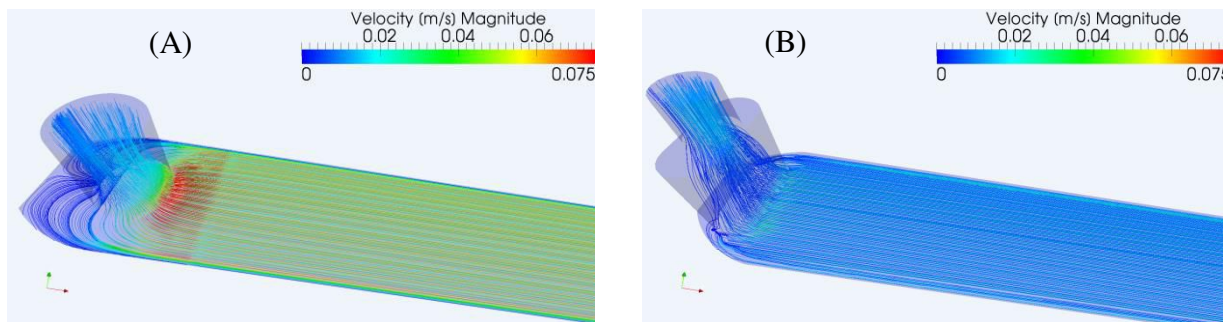
#### 3.3.1 Diseño y optimización de la celda microfluidica de ATR

Se diseñó una celda de flujo pasante de ATR, donde se puedan realizar estudios cinéticos de adsorción y reacción, teniendo en cuenta los siguientes criterios: a) el volumen de la celda debe ser lo suficientemente pequeño para lograr cambios rápidos de reactivos eliminando los volúmenes muertos, b) los perfiles de velocidad y concentración dentro de la celda deben ser lo más planos posibles para simplificar el análisis. En particular, la geometría de la entrada y salida, como así también el alto de la celda fueron optimizados para eliminar los volúmenes muertos y prevenir las zonas de retro-mezclado.

Una parte crítica del diseño de una celda de ATR de flujo pasante son las conexiones de entrada y salida, ya que la fijación del IRE impone una limitación física a la configuración de las conexiones. Para esto, dos configuraciones son posibles: i) un tubo de entrada conectado con una válvula de conmutación aguas arriba, y ii) dos tubos independientes, cada uno con su propia válvula, conectados en el orificio de entrada en el interior de la celda. Esta última opción fue utilizada en la celda de ATR presentada por Urakawa et al. [3]. La celda permite minimizar los tiempos de intercambio de líquidos, ya que prácticamente no hay volumen en la parte previa de la celda estudiada por la radiación IR. Sin embargo, en esta configuración, después de cambiar de reactivos estos permanecen en contacto a través de la entrada compartida, con la posibilidad de la difusión del solvente o soluto dentro de la celda y, por lo tanto, producir la contaminación del catalizador. Por otra parte, la primer configuración, la cual fue adoptada en nuestro diseño, permite sortear el problema de la contaminación debido al uso de una válvula para el intercambio de reactivos. No obstante esta ventaja, se genera un retardo en el ingreso de los reactivos en la celda debido al tubo conectado a la celda, aunque este retardo puede ser corregido sistemáticamente, como será discutido luego. Adicionalmente, puede ocurrir el mezclado de reactivos en el tubo de conexión. Se realizaron simulaciones computacionales y se concluyó que este problema puede ser obviado en comparación con el tiempo necesario para cambiar los solutos en la celda de ATR [5].

Con el fin de optimizar las dimensiones de la celda, se realizaron una serie de simulaciones 3D del flujo dentro de la celda. Los resultados de las simulaciones muestran que cuando la entrada y salida tienen forma circular y no están cerca de los extremos de la celda, se

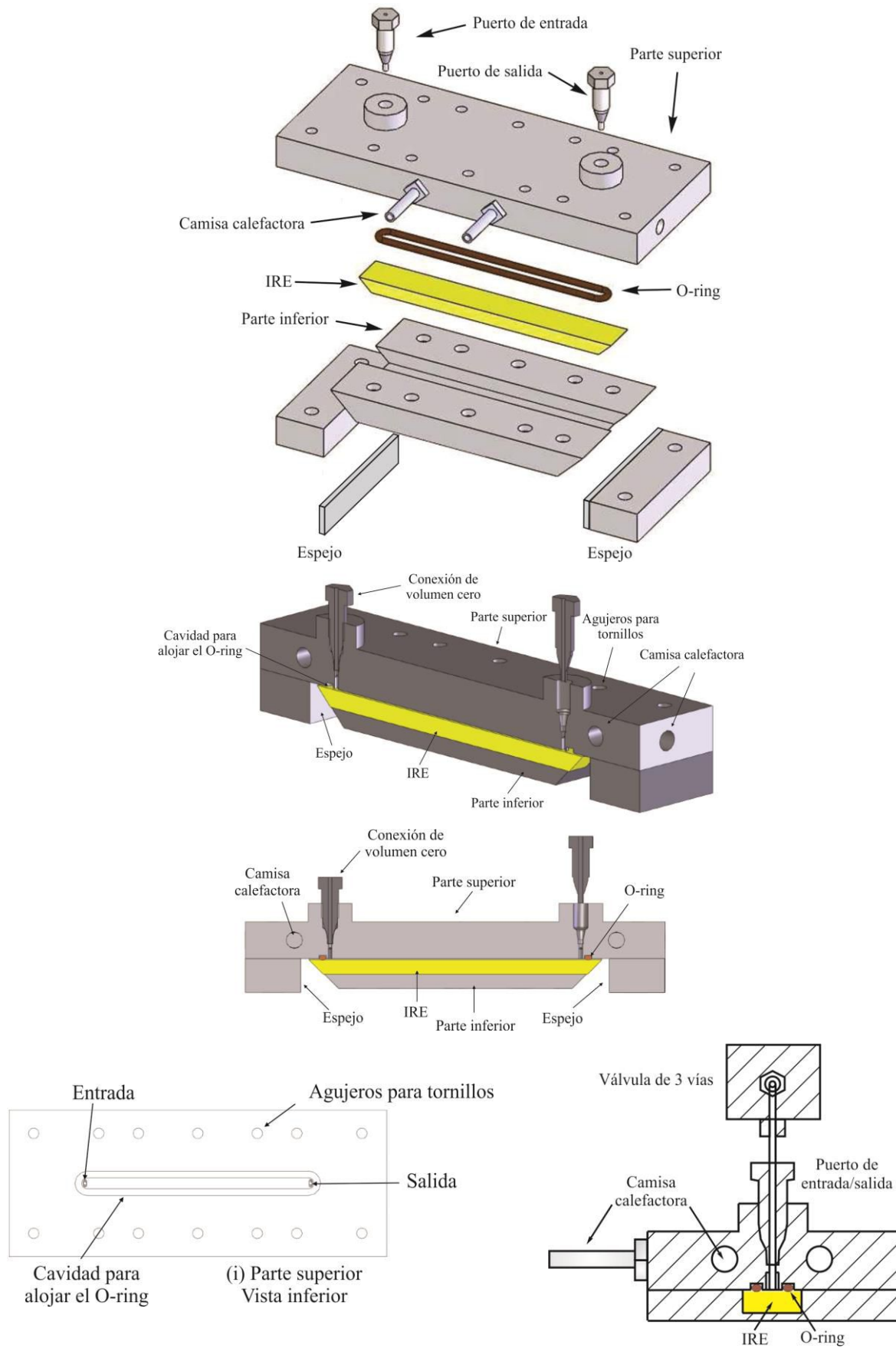
establece una zona de retro-mezclado, como se muestra en la Figura 3.3A. Como puede verse en la figura, las líneas de corriente toman direcciones radiales con una alta velocidad en el centro de la celda cerca de la entrada. Esto produce un perfil de concentración distorsionado en el ancho de la celda y tiempos largos de intercambio. Este diseño de entrada/salida es el que comúnmente se encuentra en celdas comerciales.



**Figura 3.3:** Líneas de corriente en la entrada/salida de la celda, para agua a temperatura ambiente. Las líneas corresponden al plano medio de la celda. **(A)** Puertos de entrada con forma circular, 1 mm d.i. y **(B)** puerto de entrada en forma de ranura 1x3 mm. Caudal,  $Q_v = 1$  mL/min.

Para evitar este problema, la entrada y salida en el diseño optimizado tienen forma de ranura y se encuentran cerca de los extremos de la celda. En este sentido, los volúmenes muertos fueron eliminados y el perfil de velocidades es prácticamente plano en el ancho de la celda y se encuentra totalmente desarrollado inmediatamente después de los puertos (Figura 3.3B).

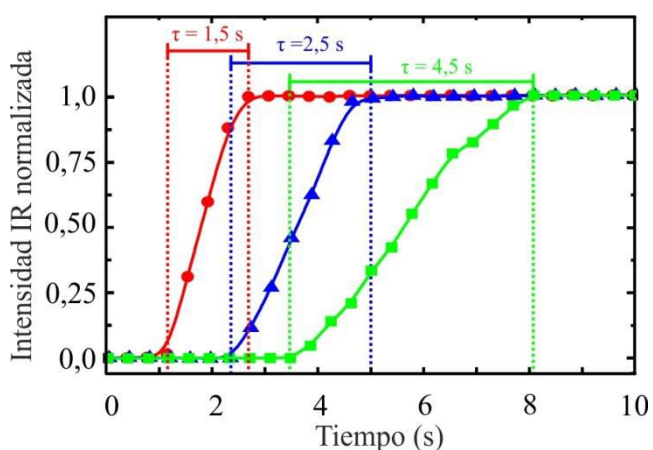
Sobre la base de este diseño optimizado, se construyó una celda de ATR micro-mecanizada en acero inoxidable 316L. La celda tiene tres partes (Figura 3.4): (i) el cuerpo superior que posee perforaciones para el control de la temperatura por medio de la circulación de un fluido calefactor, una cavidad para alojar un O-ring de Viton y los puertos de entrada y salida con la geometría antes descrita; (ii) el cuerpo inferior, donde el IRE se ajusta al O-ring definiendo un volumen total de 60  $\mu$ L (3,4 x 0,25 x 70,7 mm); (iii) las piezas para colocar los espejos para enfocar el haz de IR. Los puertos de entrada y salida tienen conexiones del tipo volumen cero (Vici-Valco) que conectan un tubo de 1/16'' a la válvula de tres vías (Figura 3.4). Notar que mediante estas conexiones no existe cambio de diámetro interno que distorcionen el flujo y/o produzcan volúmenes muertos antes del ingreso a la celda, como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.4.



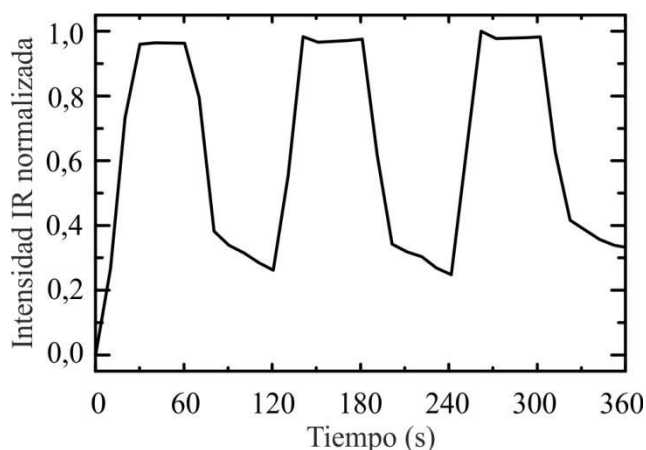
**Figura 3.4:** Esquema de las partes principales de la celda de ATR (ver texto); y detalles de los puertos de entrada/salida.

### 3.3.2 Caracterización del transporte de masa

En primer lugar, se estudió experimentalmente la fluido-dinámica de la celda por medio del intercambio de dos líquidos mutuamente insolubles: agua y tetracloruro de carbono. En la Figura 3.5A se muestra la evolución de la señal IR integrada del agua [ $\delta(\text{OH}) = 1640 \text{ cm}^{-1}$ ] luego del cambio de tetracloruro de carbono a agua, para tres caudales diferentes  $Q_v = 0,8$ ; 1,5 y 2,2 mL/min. En este caso, dominan las fuerzas de tensión superficiales y un fluido empuja el otro a lo largo de la celda, con una velocidad igual a la velocidad media  $U$ . El tiempo igual cero fue impuesto para el momento en que se realizó el cambio de la válvula. Considerando el volumen geométrico de la celda ( $60 \mu\text{L}$ ) los tiempos de residencia esperados ( $\tau = LS/Q_v$ ) para los tres caudales son 4,5; 2,4 y 1,6 s, respectivamente. Como se muestra en la Figura 3.5A, los tiempos de residencia obtenidos experimentalmente concuerdan con los esperados. En las señales observadas hay un retraso debido al volumen del tubo de conexión entre la válvula y la celda. Este experimento permite corregir el tiempo de retraso en nuevas mediciones. En contraste, la celda comercial utilizada como referencia, la cual tiene un volumen estimado en  $500 \mu\text{L}$ , muestra un largo tiempo de intercambio y la imposibilidad de intercambiar completamente el agua y el tetracloruro debido a la presencia de importantes volúmenes muertos (ver Figura 3.5B).



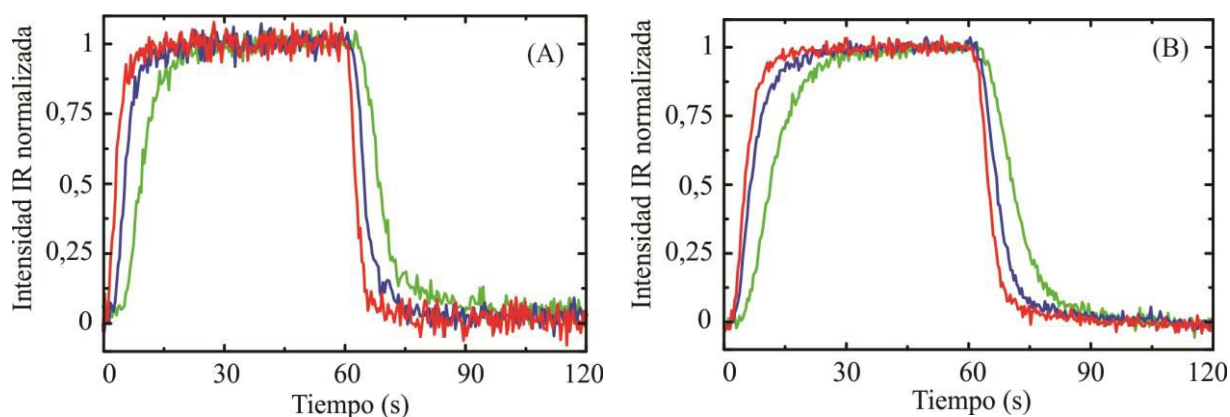
**Figura 3.5A:** Señal IR normalizada del agua [ $\delta(\text{OH}) = 1640 \text{ cm}^{-1}$ ] luego del cambio de  $\text{CCl}_4$  a  $\text{H}_2\text{O}$  para  $Q_v = 0,8$  (cuadrados); 1,5 (triángulos) y 2,2 mL/min (círculos). El tiempo de residencia de la celda ( $\tau$ ) se calcula como el tiempo en que la señal IR alcanza el máximo de intensidad menos el tiempo de retardo.



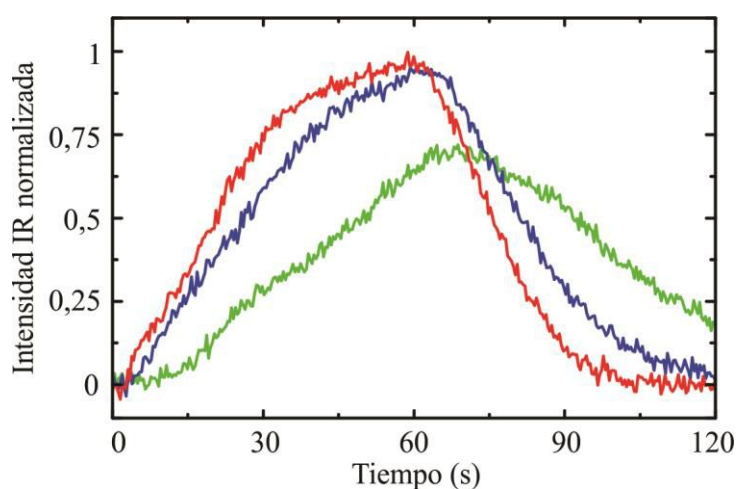
**Figura 3.5B:** Señal IR normalizada del agua [ $\delta(\text{OH}) = 1640 \text{ cm}^{-1}$ ] durante ciclos de cambio de  $\text{CCl}_4$  a  $\text{H}_2\text{O}$  utilizando la celda comercial (Pike Technologies) ( $Q_v = 1,5 \text{ mL/min}$ ,  $\omega = 16,7 \text{ mHz}$ ).

Seguidamente se estudiaron experimental y teóricamente los fenómenos de transporte dentro de la celda durante el intercambio de agua pura a una solución con solutos de diferentes

coeficientes de difusión, siguiendo en el tiempo las señales infrarrojas integradas con la celda de ATR y por medio de simulaciones en diferencias finitas. Cabe recordar nuevamente, que el haz de IR sólo mide ca.  $2 \mu\text{m}$  por encima del IRE. Se realizaron experimentos donde se cambió de agua pura a una solución acuosa de alcohol iso-propílico (coeficiente de difusión,  $D_i = 3,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  [13]) (0,65 M) o Tritón X-100 ( $D_i = 6,3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  [14]) (0,086 M), utilizando caudales de 0,8; 1,5 y 2,2 mL/min. Las experiencias se realizaron en la celda optimizada y en la celda comercial como referencia. Se tomaron espectros IR resueltos en el tiempo con una velocidad de 1 espectro/0,39 s para registrar con detalle el transitorio. En la Figura 3.6A se muestran las señales IR integradas para el alcohol iso-propílico [ $\nu(\text{CO}) = 1126 \text{ cm}^{-1}$ ] y en la en la Figura 3.6B para el Tritón X [ $\nu(\text{COC}) = 1097 \text{ cm}^{-1}$ ] utilizando la celda optimizada. A modo de ejemplo, en la Figura 3.7 se muestra la evolución de la señal de alcohol iso-propílico [ $\nu(\text{CO}) = 1126 \text{ cm}^{-1}$ ] utilizando la celda comercial.



**Figura 3.6:** Evolución de la señal IR integrada para  $Q_v = 0,8$  (verde); 1,5 (azul) y 2,2 mL/min (rojo) utilizando la celda optimizada. (A) Alcohol iso-propílico [ $\nu(\text{CO}) = 1126 \text{ cm}^{-1}$ ] y (B) Tritón-X [ $\nu(\text{COC}) = 1097 \text{ cm}^{-1}$ ].



**Figura 3.7:** Evolución de la señal de IR integrada de alcohol iso-propílico [ $\nu(\text{CO}) = 1126 \text{ cm}^{-1}$ ] para  $Q_v = 0,8$  (verde); 1,5 (azul) y 2,2 mL/min (rojo), utilizando la celda comercial

Los resultados obtenidos en la celda comercial mostraron que se necesitan tiempos excesivamente grandes para llenar y vaciar la celda con un soluto debido a su gran volumen y a las zonas de retro-mezclado (Figura 3.7). En contraste, la celda optimizada muestra un cambio rápido de ambos solutos. Sin embargo, puede observarse que el tiempo necesario para llenar y vaciar la celda con el soluto es mayor que el tiempo de residencia teórico y que depende del soluto en cuestión (Tabla 3.1). Este comportamiento indica que pueden existir limitaciones de transporte en la celda [3].

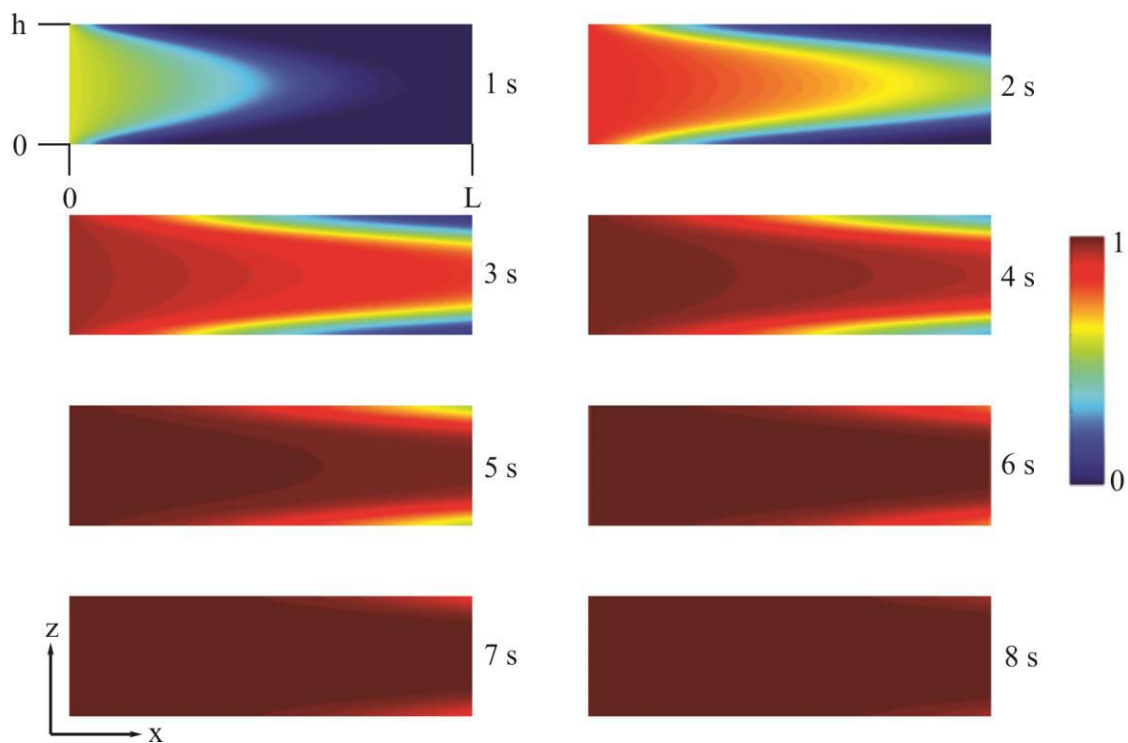
**Tabla 3.1:** Comparación del tiempo de intercambio para diferentes solutos con el tiempo de residencia de la celda

Caudal (mL/min)	2.2	1.5	0.8
Tiempo de residencia <sup>a</sup> (s)	1.6	2.5	4.5
Tiempo de cambio de iso-propanol <sup>b</sup> (s)	9.0	13.5	18
Tiempo de cambio de Tritón X <sup>b</sup> (s)	14	20	26

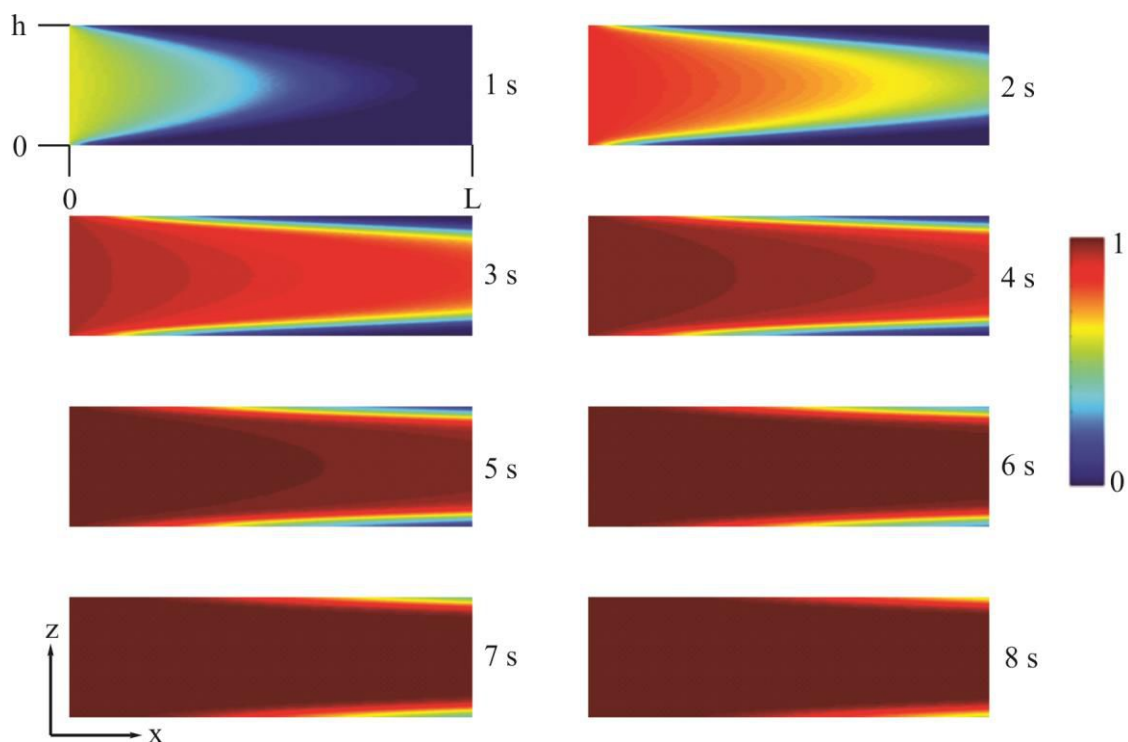
<sup>a</sup> Obtenido del cambio de CCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O.

<sup>b</sup> Calculado como el tiempo necesario para que la señal de IR alcance el 99% del valor máximo de intensidad menos el tiempo de retardo.

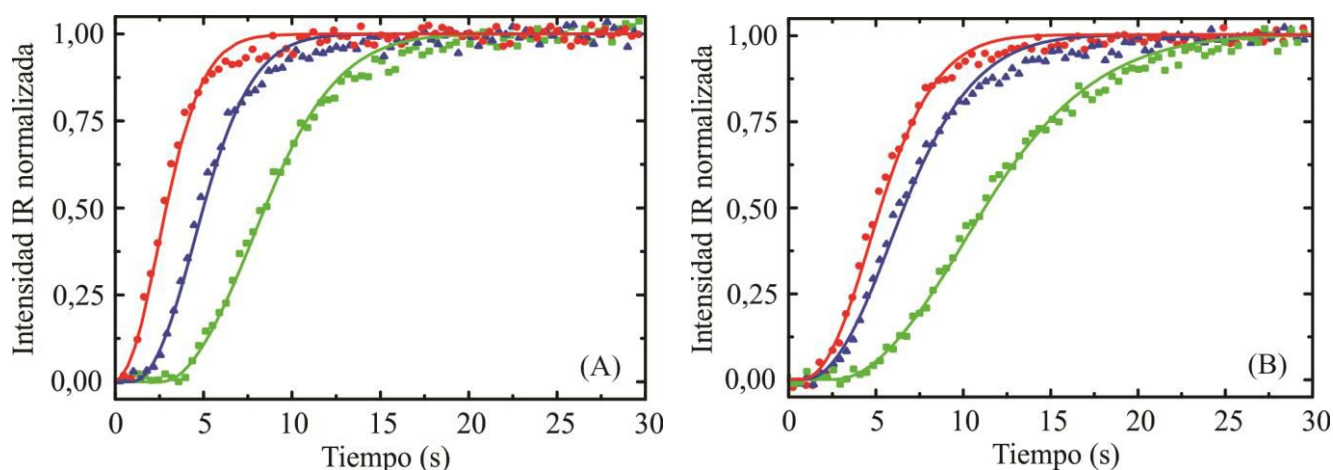
En las figuras 3.8A y B se muestran las imágenes a tiempos seleccionados, obtenidas mediante los cálculos, durante el intercambio de solvente/solución a diferentes tiempos para la solución de alcohol iso-propílico (Figura 3.8A) y para la solución de tritón-X (Figura 3.8B). Como se observa en las figuras, la baja velocidad del fluido en la parte inferior y en la parte superior comparadas con la velocidad en el centro de la celda, hacen que al soluto le tome tiempos mayores alcanzar la concentración de estado estacionario. Es decir, que el barrido del soluto está gobernado por la convección-difusión. Urakawa et al. [3] reportaron resultados similares.



**Figura 3.8A:** Imágenes instantáneas de los resultados del modelo de convección-difusión durante el cambio de agua a iso-propanol (0,65 M).  $h$  y  $L$  representan la altura y largo de la celda, respectivamente. La barra de color representa la concentración normalizada del soluto dentro de la celda.



**Figura 3.8B:** Imágenes instantáneas de los resultados del modelo de convección-difusión durante el cambio de agua a tritón-X (0,65 M).



**Figura 3.9:** Intensidad IR normalizada en función del tiempo para (A) el cambio de agua pura a la solución de alcohol iso-isopropílico [ $\nu(\text{CO}) = 1126 \text{ cm}^{-1}$ ], y (B) el cambio de agua pura a la solución de tritón-X [ $\nu(\text{COC}) = 1097 \text{ cm}^{-1}$ ]; a diferentes caudales: 0,8 (verde); 1,5 (azul) y 2,2 mL/min (rojo). Los símbolos son los datos experimentales y las líneas las predicciones del modelo de convección-difusión.

En la Figura 3.9 se comparan las respuestas de las señales de alcohol iso-propílico y tritón-X de los experimentos para diferentes caudales y el modelo de convección-difusión considerando la profundidad de penetración del haz evanescente. Como se observa en las figuras, el acuerdo entre los resultados experimentales y el modelo es excelente, y sólo se detectan desviaciones menores (<5%) a la salida de la celda debido a los efectos de los puertos de entrada y salida, los cuales no fueron considerados en el modelo 2D.

La diferencia de tiempos requeridos en alcanzar la concentración de estado estacionario entre las soluciones de alcohol iso-propílico y el tritón-X puede ser atribuido al bajo coeficiente de difusión de éste último. Estos resultados muestran que la celda optimizada de ATR-FTIR permite el cambio rápido de reactivos, aunque el tiempo necesario para alcanzar una concentración homogénea cerca del IRE, donde el catalizador es depositado, está limitado por un régimen de convección-difusión.

Es importante notar, que este es un problema general de cualquier celda de ATR, más significativo aún en las celdas que no presentan un flujo optimizado, el cual no es tenido en cuenta cuando se realizan mediciones cinéticas [3].

### 3.3.3 Evaluación de los límites operacionales

#### 3.3.3.1 Evaluación de los límites operacionales en un film no poroso

La determinación de velocidades de reacción requiere la consideración completa de los aspectos ingenieriles de los reactores *operando*. Como se mencionó anteriormente, el objetivo



de la optimización de la celda de ATR es permitir la medición de procesos cinéticos en la interfase líquido/sólido, como ser procesos de adsorción y reacciones superficiales en catalizadores heterogéneos. En este sentido, los datos obtenidos en experimentos transitorios deben estar en control químico, idealmente, sin limitaciones de transporte de masa. Sin embargo, como se demostró antes, el régimen de convección-difusión gobierna el transporte de los reactivos a la superficie del IRE, donde el catalizador es depositado. Por lo tanto, deben determinarse los límites operacionales de la celda. Recientemente, un problema similar fue estudiado por Gervais et al [15] y Hansen et al. [16] para la operación apropiada de un sensor en un sistema micro-fluidico basado en Resonancia de Plasmones Superficiales (SPR). Vale la pena notar que, a diferencia de los dispositivos SPR, la celda de ATR permite, en algunos casos, medir simultáneamente la concentración de los reactivos en solución y el cubrimiento de las especies adsorbidas sobre los sitios superficiales [1].

A continuación, se analizará el caso más simple, el cual es el proceso adsorción-desorción molecular (no disociativa) en un film no poroso. La ecuación que describe la evolución temporal de la concentración superficial,  $\Gamma(x, t)$ , es:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = k_a C_i^w (\Gamma_0 - \Gamma) - k_d \Gamma \quad (3.11)$$

donde,  $k_a$  y  $k_d$  son las constantes de adsorción y desorción (independientes del cubrimiento),  $C_i^w$  es la concentración del soluto en la superficie del catalizador ( $z = 0$ ), y  $\Gamma_0$  es el número total de sitios. Notar, como se dijo antes, que no se consideran gradientes de concentración en la dirección-y. Idealmente, la concentración cerca del IRE en la celda ATR debe ser igual a la concentración en la solución para cualquier tiempo luego del tiempo necesario para completar el intercambio de reactivos, lo que significa estar en condiciones de control químico, sin resistencias a la transferencia de masa. En este caso, la ecuación 3.11 se puede resolver fácilmente dando:

$$\ln \left( 1 - \frac{\theta}{\theta_\infty} \right) = -(k_a C_i^0 + k_d) t \quad (3.12)$$

donde,  $\theta = \Gamma/\Gamma_0$  es el cubrimiento relativo, y  $\theta_\infty$  es el cubrimiento en estado estacionario. De este modo se obtiene la relación  $\theta/\theta_\infty$  en función del tiempo. Ajustando los resultados experimentales con la ecuación 3.12 se puede obtener las constantes  $k_a$  y  $k_d$ , ya que la constante de equilibrio  $K_{eq} = k_a/k_d$  se puede obtener de isotermas de adsorción medidas en la misma celda de ATR [17-20].

Cuando hay presentes limitaciones a la transferencia de masa, la concentración superficial  $\theta(t)$ , contiene información del proceso químico, como así también, del proceso de difusión.

En este caso, la ecuación 3.11 debe resolverse numéricamente junto con las ecuaciones 3.3-3.9, reemplazando la condición de contorno 3.5 por:

$$z = 0; \quad D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{\partial \Gamma}{\partial t} \quad (3.13)$$

con la siguiente condición inicial:

$$t = 0, \quad 0 \leq x \leq L, \quad \Gamma = 0 \quad (3.14)$$

En la Figura 3.10 se muestra esquemáticamente el proceso de adsorción en la celda. Con el fin de simplificar el análisis de las diferentes variables que afectan la performance operativa de la celda de ATR, se realizó un análisis adimensional. Así, el balance de masa par la especie  $i$  toma la forma:

$$\frac{\partial C_i^*}{\partial \tau} + \alpha \cdot Pe \cdot v_\eta^*(h^*) \cdot \frac{\partial C_i^*}{\partial \eta} = \alpha^2 \cdot \frac{\partial^2 C_i^*}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 C_i^*}{\partial h^{*2}} \quad (3.15)$$

donde,  $C_i^* = \frac{C_i}{C_i^0}$ ;  $\tau = \frac{D_i}{h^2} t$ ;  $\eta = \frac{x}{L}$ ;  $h^* = \frac{z}{h}$ ;  $v_\eta^*(h^*) = 6(h^* - h^{*2})$ ;  $\alpha = \frac{h}{L}$  es un factor geométrico y  $Pe = \frac{Uh}{D_i}$  es el número de Péclet, el cual representa la relación entre la velocidad de los procesos de convección y difusión. Asimismo, la ecuación para el cubrimiento es:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \beta \cdot Bi [C_i^*(1 - \theta) - \overline{K}_D \theta] \quad (3.16)$$

donde,  $\beta = \frac{C_i^0 h}{\Gamma_0}$  es la capacidad de adsorción relativa;  $Bi = \frac{k_a \Gamma_0 h}{D_i}$  es el número de Biot; y  $\overline{K}_D = \frac{k_d}{k_a C_i^0}$  es la constante de equilibrio de desorción adimensional. La condición de contorno correspondiente es:

$$h^* = 0; \quad \frac{\partial C_i^*}{\partial h^*} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} \quad (3.17)$$

La capacidad relativa de adsorción  $\beta$  es la relación entre la concentración de la solución y la concentración de sitios superficiales totales, esto significa que, pequeños  $\beta$  llevan a largos tiempos de saturación. El número de Biot representa la relación entre las velocidades de adsorción máxima y de difusión del reactivo. Cuando  $Bi \ll 1$ , el transporte de masa está limitado por la reacción superficial, mientras que para  $Bi \gg 1$  el transporte se vuelve limitado por la difusión [16]. Sin embargo, este número adimensional no tiene en cuenta el transporte por convección. Para esto, el número de Damköhler,  $Da = \frac{k_a \Gamma_0}{k_l}$  es una mejor representación de la relación entre la velocidad de adsorción y el flujo de reactivos desde el

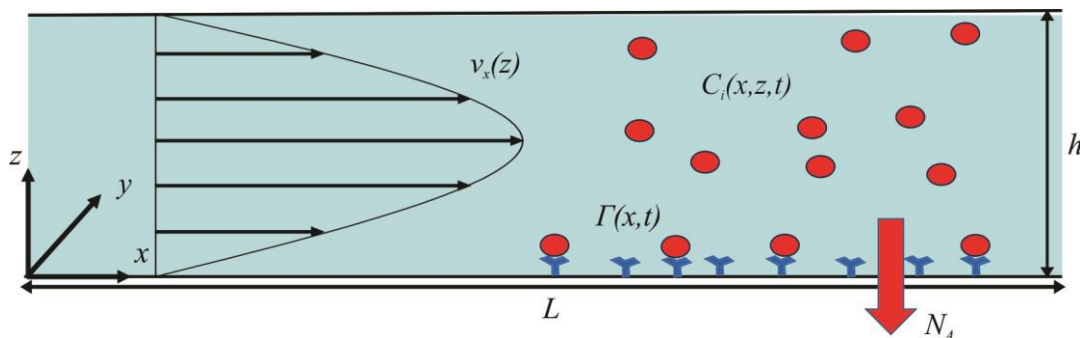
seno de la solución a la superficie reactiva, considerando la convección y la difusión [16]. En esta expresión,  $k_l$  es el coeficiente de transferencia de masa, calculado como [6,16]:

$$k_l = 1.2819Pe^{1/3} \frac{D_i}{L^{1/3}h^{2/3}} \quad (3.18)$$

Entonces, el número de Damköhler se puede relacionar con los números de Biot y Péclet como:

$$Bi/Da = 1.2819(\alpha Pe)^{1/3} \quad (3.19)$$

Una condición experimental razonable, considerando la propagación de errores involucrada en una medida experimental en una celda de ATR, puede ser que la velocidad de reacción observada se desvíe hasta un 10% de la teórica [21]. Este criterio requiere que la concentración del reactivo  $i$  en la superficie ( $z = 0$ ) debe ser al menos el 90% de la concentración en el seno de la solución, es decir, para considerar que el proceso se encuentra en condiciones de control químico. En este caso, el número de Damköhler debe ser menor a 0,1. Considerando este criterio, es posible identificar el rango operativo de condiciones en que pueden medirse parámetros cinéticos en nuestra celda de ATR.



**Figura 3.10:** Esquema del proceso de adsorción/desorción sobre un film no poroso en la celda de ATR.

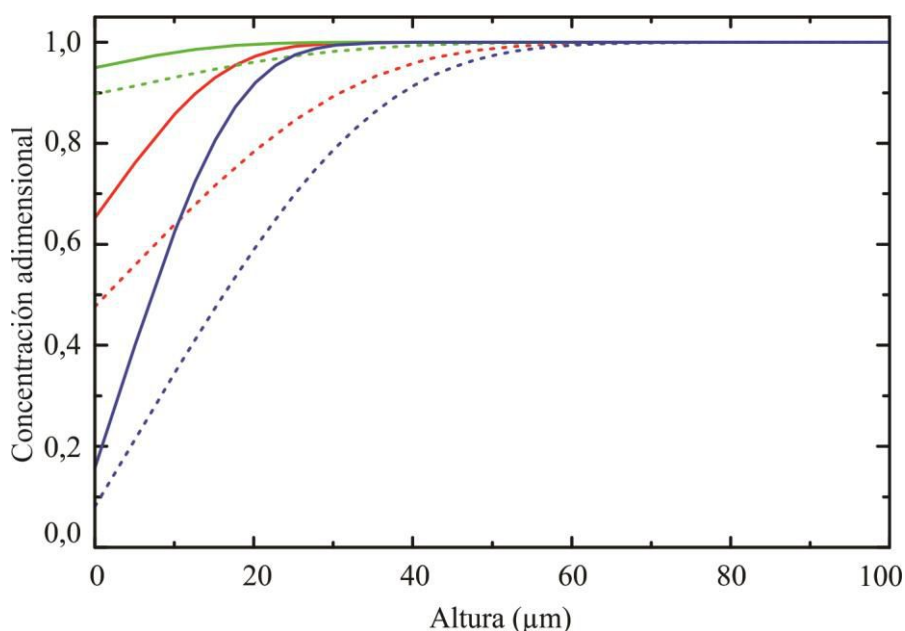
Para ilustrar el desempeño del modelo planteado, se resolvió el modelo de transporte con adsorción con datos típicos tomados de la literatura para la adsorción de proteínas [22,23]:

$D_i = 1 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{s}$ ,  $\Gamma = 7 \times 10^{-13} \frac{mol}{cm^2}$ ,  $C_i^0 = 1 \mu M$ ,  $K_{eq} = 1 \times 10^8 M^{-1}$ . El caudal volumétrico fue  $Q_v = 2,2 \text{ mL/min}$ , dando un  $Pe \approx 10^5$ . En la Tabla 3.2 se muestra el valor de los parámetros utilizados en los cálculos.

**Tabla 3.2:** Parámetros utilizados para las simulaciones y los correspondientes números de Bi y Da

Simulación	1	2	3
$k_a [M^{-1}s^{-1}]$	$5 \times 10^3$	$5 \times 10^4$	$5 \times 10^5$
$Da$	0.093	0.93	9.3
$Bi$	0.875	8.75	87.5

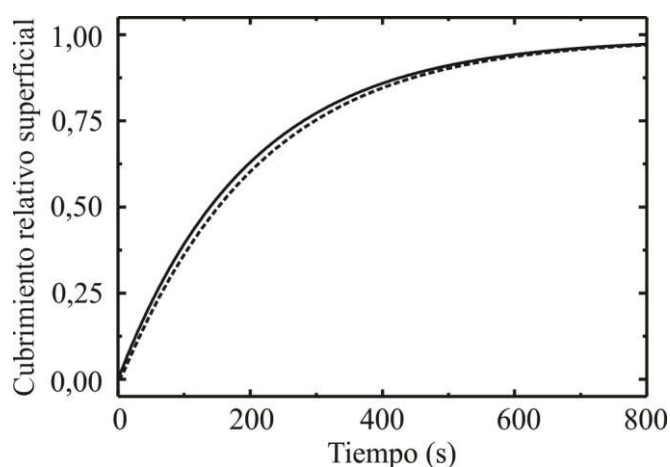
En la Figura 3.11 se muestra la concentración del soluto (proteína) en la solución en función de la altura de la celda para diferentes números de Damköhler, y para diferentes posiciones a lo largo de la dirección- $x$  (cerca de la entrada y cerca de la salida). Los perfiles de concentración se tomaron a  $t = 12,5s$ , el cual es el tiempo en que la concentración en el seno de la solución y en la superficie alcanzaban el estado estacionario en un experimento en blanco (sin adsorción). Como se ve en la Figura 3.11, el gradiente de concentración en la dirección- $z$  aumenta con el  $Da$ . Para un  $Da = 0,093$ ; solo se observa un pequeño gradiente de concentración, el cual permite realizar mediciones en control químico, en acuerdo con el criterio pre-fijado (concentración en la superficie de al menos el 90% de la concentración en el seno de la solución).



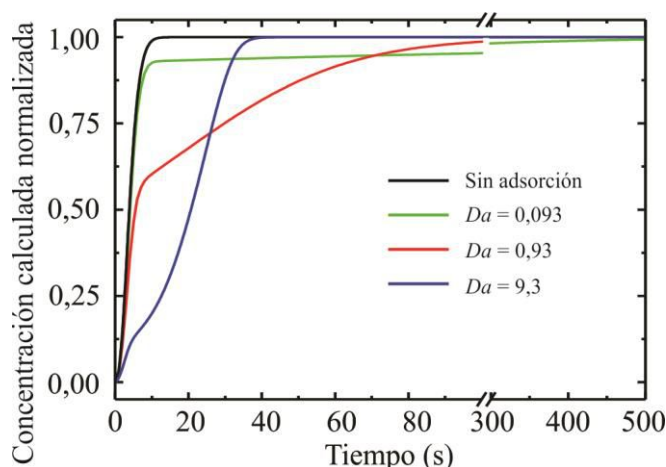
**Figura 3.11:** Concentración normalizada del adsorbato en función de la altura de la celda a  $t = 12,5 s$ , para diferentes posiciones a lo largo de la dirección- $x$ , cerca de la entrada (1 cm, líneas llenas) y cerca de la salida (7 cm, líneas de puntos). Los colores hacen referencia a los números de Damköhler: 0,093 (verde); 0,93 (rojo) y 9,3 (azul).

La técnica de ATR permite en algunos casos distinguir cuando existen problemas importantes de transporte de masa mediante a la observación simultánea de las señales IR del/los

adsorbato/s en solución y unidos a la superficie. En la Figura 3.12 se compara la evolución del cubrimiento superficial sin limitaciones de transporte y con un 10% de desviación ( $Da = 0,093$ ), donde se ve que la evolución es prácticamente idéntica. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, cuando se estudia un sistema desconocido, la respuesta durante el experimento transitorio de la concentración del adsorbato en solución representa una información más confiable. En la Figura 3.13 se muestra la evolución de la concentración normalizada del adsorbato en solución vista por el haz de IR en un experimento blanco (sin adsorción) y con los número de Damhköhler de la Tabla 3.2. Como se mostró antes, en un experimento transitorio blanco, sin adsorción, se alcanza el estado estacionario en ca. 12 s. A medida que aumenta el número de Damhköler, aumenta la desviación de la evolución de dicha señal, indicando la presencia de problemas de transferencia de masa.



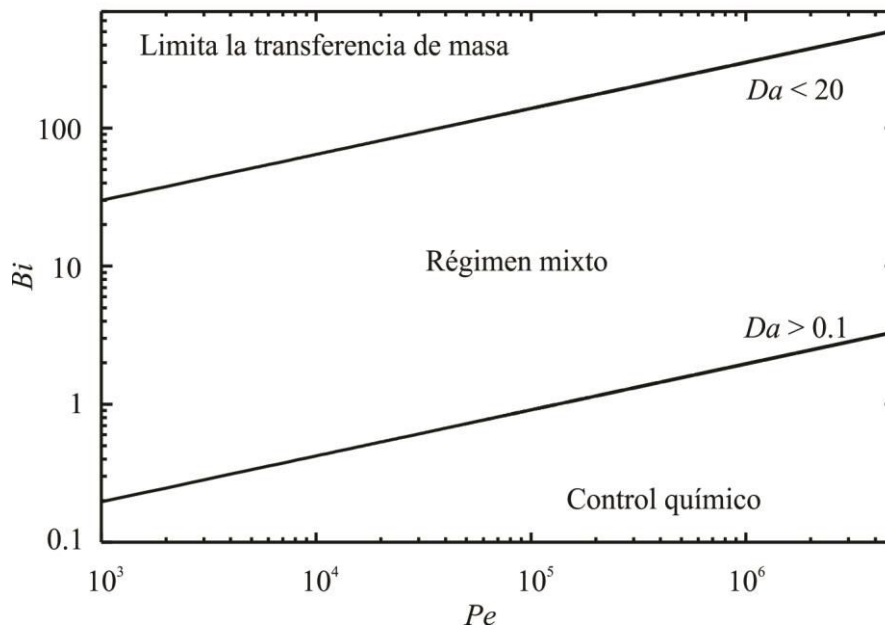
**Figura 3.12:** Cubrimiento relativo superficial en función del tiempo, para el proceso de adsorción sin limitaciones de transferencia de masa (línea llena) y con  $Da = 0,093$  (línea de puntos).



**Figura 3.13:** Concentración normalizada del adsorbato en solución (calculada con el modelo) vista por el haz de IR en un experimento blanco y con los números de Damhköler de la Tabla 3.2.

Para resumir, en la Figura 3.14 se muestra el número de Biot en función del número de Péclet, lo cual permite definir una zona operacional donde se asegura estar en control químico (con el criterio adoptado). La línea inferior correspondiente a  $Da < 0,1$ ; lo cual satisface la condición de control químico, donde la desviación de la velocidad de reacción es, como mínimo, del 90% de la real. Para mayores números de  $Da$ , se obtiene un régimen intermedio donde la velocidad de reacción está influenciada por la velocidad de reacción intrínseca, como así también, por la velocidad de transferencia de masa. En esta zona, se pueden obtener parámetros cinéticos resolviendo numéricamente el modelo completo. Finalmente, en la parte superior del gráfico, la transferencia de masa controla el proceso y es imposible obtener valores cinéticos (control

difusivo). Este gráfico sirve como una guía práctica para determinar los límites operacionales de una celda de ATR.



**Figura 3.14:** Límites operativos de la celda de ATR definidos en un diagrama de números de Biot-Péclet, utilizando como criterio el número de Damköhler para diferenciar los regímenes de transporte de masa.

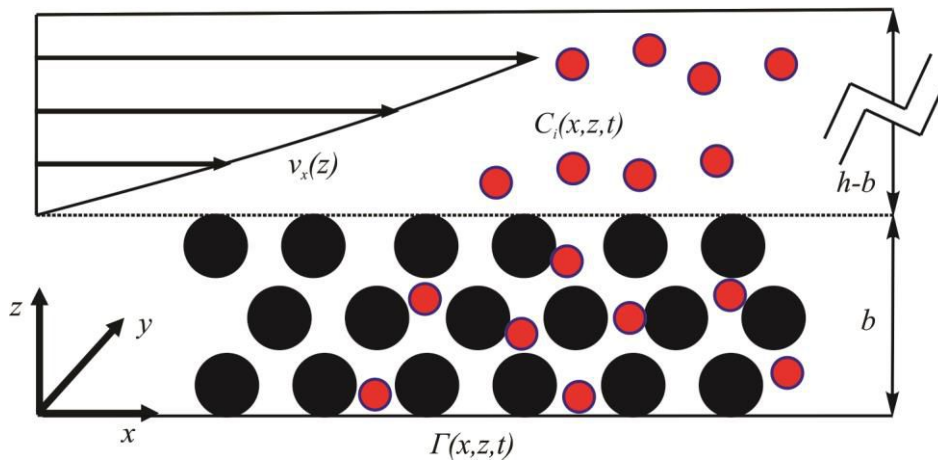
### 3.3.3.2 Evaluación de los límites operacionales en un lecho poroso

Como se describió anteriormente, se pueden realizar mediciones de ATR de un catalizador depositado en forma de polvo sobre el IRE. En este caso, se forma un lecho poroso de unos pocos micrones sobre el cristal. Esta forma de deposición es mucho más atractiva en catálisis heterogénea, ya que permite trabajar con los catalizadores industrialmente utilizados. Por lo tanto, resulta imprescindible realizar el análisis de los límites operacionales de la celda de ATR para un catalizador depositado en forma de polvo.

Como en el caso del film no poroso, se analizará el caso más simple, el cual es el proceso adsorción-desorción molecular. En el primer problema la adsorción se daba sobre el film en la superficie del IRE, y como se obviaron los gradientes de concentración en la dirección-y, la concentración superficial  $\Gamma$  solo es función de la dirección-x y del tiempo ( $\Gamma(x, t)$ ). En la Figura 3.15 se muestra un esquema del proceso de adsorción/desorción en un film poroso dentro de la celda de ATR. En este nuevo caso, la concentración superficial es también función de la dirección-z, y  $\Gamma(x, z, t)$  está dada por la ecuación análoga a la 3.11:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = k_a C_i (\Gamma_0 - \Gamma) - k_d \Gamma \tag{3.20}$$

donde, la concentración  $C_i$ , ahora, es la concentración en el lecho poroso. En la ausencia de límites de transferencia de masa, esta ecuación puede integrarse, obteniendo la ecuación 3.12. En el caso de existencia de limitaciones a la transferencia de masa, la concentración  $C_i$  y, por lo tanto, la concentración superficial  $\Gamma$  no serán uniformes en el lecho, por lo que deberán obtenerse numéricamente. Para esto, debe plantearse el modelo de balance de masa con adsorción. Este problema es similar al presente en micro-reactores [24-28], pero con la geometría característica de la celda de ATR.



**Figura 3.15:** Esquema del proceso de adsorción/desorción sobre un lecho poroso en la celda de ATR.

Considerando un lecho de altura  $b$  (del orden de micrones), puede escribirse el balance de masa para el adsorbato en el lecho poroso en base al modelo pseudo-contínuo [29]:

$$0 < z < b; \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ef} \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \right) - \varepsilon^{-1} a_v [k_a C_i (\Gamma_0 - \Gamma) - k_d \Gamma] \quad (3.21)$$

donde,  $D_{ef}$  es el coeficiente de difusión efectivo en el lecho,  $\varepsilon$  es la porosidad del lecho y  $a_v$  es el área superficial por unidad de volumen. Notar, que se adoptó que el fluido está estancado en el lecho, es decir, que la velocidad del fluido es cero dentro del lecho. Para  $b < z < h$ , el balance de masa para la especie  $i$  está dado por la ecuación 3.3 y la velocidad del fluido por la ecuación 3.4. Estas ecuaciones se acoplan con la ecuación 3.21 imponiendo que en  $z=b$  la concentración  $C_i$  y el flujo  $\left(\frac{\partial C_i}{\partial z}\right)$  a través de la interfase deben ser iguales calculados por medio de las ecuaciones 3.3 y 3.21. Esta última condición, puede escribirse como:

$$z = b; \quad D_i \left( \frac{\partial C_i}{\partial z} \right)_{\text{liquido}} = D_{ef} \left( \frac{\partial C_i}{\partial z} \right)_{\text{lecho}} \quad (3.22)$$

La cual es requerida para resolver numéricamente el modelo acoplado.

Con el propósito de nuestro análisis en lo siguiente, la ecuación 3.22 puede re-escribirse en términos del coeficiente de transferencia de masa  $k_l$  (ecuación 3.18) como:

$$z = b; \quad k_l(C_i^0 - C_i^b) = D_{ef} \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (3.23)$$

donde,  $C_i^b$  es la concentración del adsorbato en  $z=b$ . Las demás condiciones de contorno y condición inicial para la ecuación 3.21 son:

$$x = 0; \quad \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \quad (3.24) \quad z = 0; \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad (3.26)$$

$$x = L; \quad \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \quad (3.25) \quad t = 0; \quad C_i = 0 \quad (3.27)$$

Con el fin de simplificar el análisis de las diferentes variables que afectan el proceso, se realizó un análisis adimensional. Así, el balance de masa por la especie  $i$  toma la forma:

$$\frac{\partial C_i^*}{\partial \tau_D} = \frac{\partial^2 C_i^*}{\partial b^{*2}} + \frac{\partial^2 C_i^*}{\partial \eta^2} \gamma^2 - \phi_{cl}^2 [C_i^* (1 - \theta) - \overline{K_D} \theta] \quad (3.28)$$

donde,  $\tau_D = \frac{D_{ef}}{b^2} t$ ,  $b^* = \frac{z}{b}$ ,  $\eta = \frac{x}{L}$ ,  $\gamma = \frac{b}{L}$  es un factor geométrico y  $\phi_{cl}$  es el módulo de Thiele para el lecho catalítico definido como [25,29]:  $\phi_{cl}^2 = \frac{\varepsilon^{-1} a_v k_a \Gamma_0 b^2}{D_{ef}}$ .  $C_i^*$ ,  $\theta$  y  $\overline{K_D}$  son las variables adimensionales definidas en la sección 3.3.3.1. El módulo de Thiele representa la relación entre la máxima velocidad de reacción química con la velocidad de difusión. Cuando  $\phi_{cl} \ll 1$ , el transporte de masa está limitado por la reacción superficial, mientras que para  $\phi_{cl} \gg 1$  el transporte se vuelve limitado por la difusión [16]. Sin embargo, este número adimensional no tiene en cuenta el transporte por convección. Para esto, se realiza un análisis adimensional de la ecuación 3.22:

$$Sh(1 - C_i^{*b}) = \frac{\partial C_i^*}{\partial b^*} \quad (3.29)$$

donde,  $C_i^{*b}$  es la concentración normalizada en  $z=b$  y  $Sh = \frac{k_l b}{D_{ef}}$  es el número de Sherwood.

Este número representa la relación entre la transferencia de masa por convección y el transporte por difusión. Para realizar un análisis práctico del sistema de ecuaciones, se pueden realizar algunas simplificaciones en la ecuación 3.22. Como  $b$  es mucho menor que  $L$ , se puede: (i) suponer estado cuasi-estacionario [29] y (ii) eliminar de la ecuación el transporte difusivo en dirección- $x$  ( $\gamma = \frac{b}{L} \rightarrow 0$ ). La condición (i) se debe a que  $b$  es muy pequeño, con lo cual, los perfiles de concentración se establecen prácticamente en forma instantánea ( $\tau_D =$



$\frac{D_{ef}}{b^2} t \rightarrow \infty$ ). Con estas simplificaciones la ecuación y las condiciones de contorno quedan definidas como:

$$\frac{\partial^2 C_i^*}{\partial b^{*2}} = \phi_{cl}^2 C_i^* \quad (3.30)$$

$$b^* = 0; \quad \frac{\partial C_i^*}{\partial b^*} = 0 \quad (3.31)$$

$$b^* = 1; \quad Sh(1 - C_i^{*b}) = \frac{\partial C_i^*}{\partial b^*} \quad (3.32)$$

La ecuación 3.30 junto con las condiciones de contorno 3.31 y 3.32 pueden resolverse de forma analítica dando:

$$C_i^* = \frac{\cosh(\phi_{cl} \cdot b^*)}{\cosh(\phi_{cl})} \frac{1}{\Phi} \quad (3.33)$$

donde,  $\Phi = \left[ \frac{\phi_{cl} \cdot \tanh(\phi_{cl})}{Sh} + 1 \right]$ . Entonces, la condición necesaria para evitar gradientes en el lecho poroso es:  $\phi_{cl} \rightarrow 0$ . En este caso el parámetro  $\Phi$  queda:

$$\Phi = \frac{\phi_{cl}^2}{Sh} + 1 \quad (3.34)$$

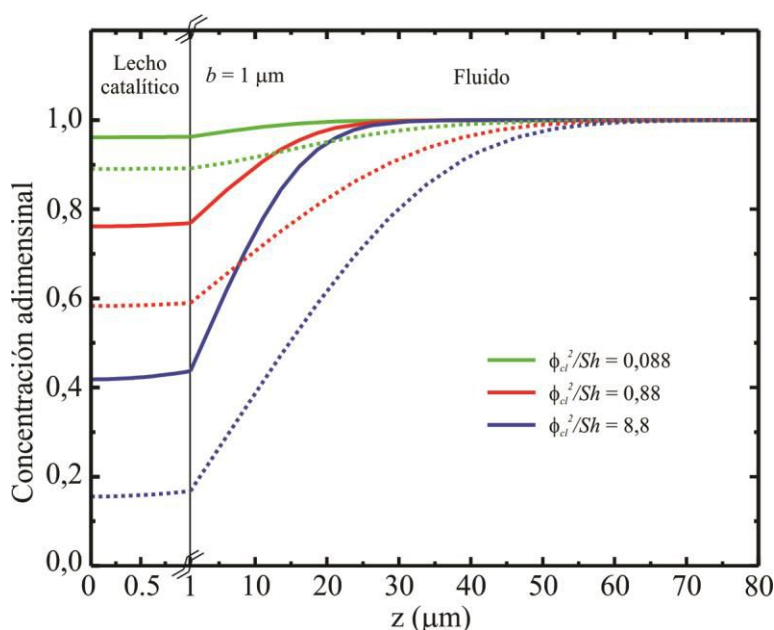
Siguiendo el mismo criterio establecido antes para la adsorción sobre un film no poroso, se requiere que la concentración del reactivo  $i$  en la superficie del lecho poroso ( $z = b$ ) debe ser al menos el 90% de la concentración en el seno de la solución, para considerar condición de control químico. En este caso, la relación  $\phi_{cl}^2/Sh$  debe ser menor a 0,1. Considerando este criterio, es posible identificar el rango operativo de condiciones en que pueden medirse parámetros cinéticos en nuestra celda de ATR.

Como ejemplo, se resolvió el modelo de transporte con adsorción con los siguientes datos:  $D_i = 1 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{s}$ ,  $D_{ef} = 4 \times 10^{-7} \frac{cm^2}{s}$ ,  $\Gamma = 5 \times 10^{-12} \frac{mol}{cm^2}$ ,  $C_i^0 = 1 \times 10^{-4} M$ ,  $K_{eq} = 1 \times 10^5 M^{-1}$ ,  $b = 1 \mu m$ ,  $dp = 20 nm$ ,  $a_v = 1,5 \times 10^6 cm^{-1}$ . El caudal volumétrico fue  $Q_v = 2.2 mL/min$ , dando un  $Pe \approx 10^5$  y un número de Sherwood  $Sh = 4,4 \times 10^{-2}$ . En la Tabla 3.3 se muestra el valor de los parámetros utilizados en los cálculos.

**Tabla 3.3:** Parámetros utilizados para las simulaciones y los correspondientes números de Bi y Da

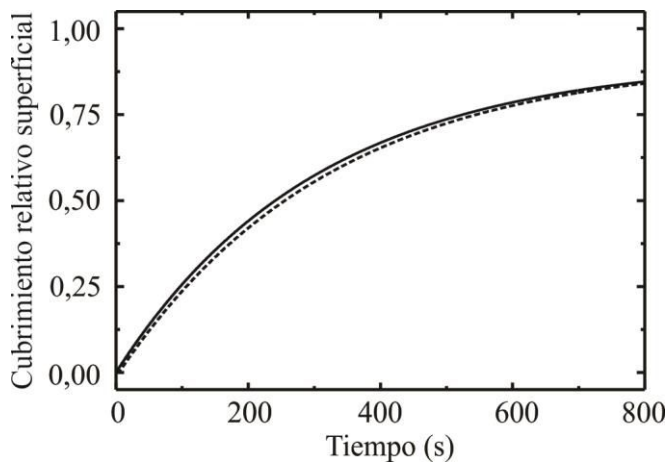
Simulación	1	2	3
$k_a$ [ $M^{-1}s^{-1}$ ]	$3 \times 10^1$	$3 \times 10^2$	$3 \times 10^3$
$\phi_{cl}$	$3,9 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-2}$	$3,9 \times 10^{-1}$
$\phi_{cl}^2/Sh$	0,088	0,88	8,8

En la Figura 3.16 se muestra la concentración del soluto en la solución en función de la altura de la celda para diferentes relaciones de  $\phi_{cl}^2/Sh$ , y para diferentes posiciones a lo largo de la dirección- $x$  (cerca de la entrada y cerca de la salida). Los perfiles de concentración se tomaron a  $t = 12,5s$ , el cual es el tiempo en que la concentración en el seno de la solución y en la superficie alcanzaban el estado estacionario en un experimento en blanco (sin adsorción). Esta figura es análoga a la Figura 3.11 para el caso del film no poroso. Como se ve en la Figura 3.16, el gradiente de concentración en la dirección- $z$  aumenta con la relación  $\phi_{cl}^2/Sh$ . Para una relación de 0,088; solo se observa un pequeño gradiente de concentración, el cual permite realizar mediciones en control químico de acuerdo con el criterio pre-fijado. Asimismo, se observa que el perfil de concentración en el lecho poroso es prácticamente plano, donde solo hay una caída del 5% en el alto del lecho para la relación más desfavorable  $\phi_{cl}^2/Sh = 8,88$ .

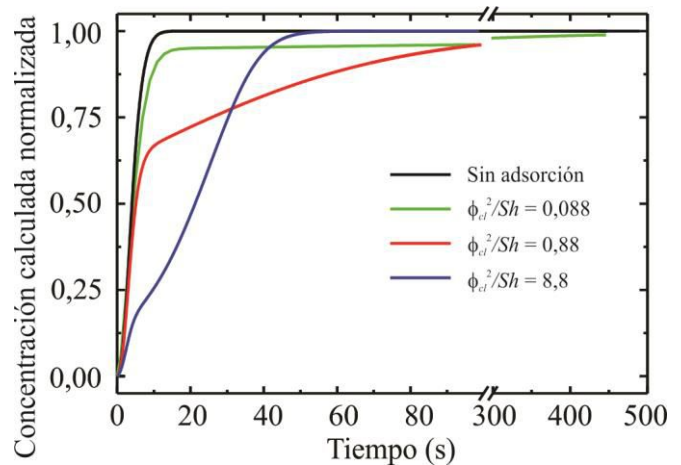


**Figura 3.16:** Concentración normalizada del adsorbato en función de la altura de la celda, en  $t = 12,5$  s, para diferentes posiciones a lo largo de la dirección- $x$ , cerca de la entrada (1 cm, líneas llenas) y cerca de la salida (7 cm, líneas de puntos). Los colores hacen referencia a la relación  $\phi_{cl}^2/Sh$ : 0,088 (verde); 0,88 (rojo) y 8,8 (azul).

Del mismo modo en que se realizó en la sección anterior, en la Figura 3.17 se compara la evolución del cubrimiento superficial sin limitaciones de transporte y con un 10% de desviación ( $\phi_{cl}^2/Sh = 0,088$ ), observándose que la evolución es prácticamente idéntica. Por su parte, la Figura 3.18 muestra la evolución de la concentración normalizada del adsorbato en solución detectada por el haz de IR en un experimento blanco (sin adsorción) y con los números de la Tabla 3.3. A medida que aumenta la relación  $\phi_{cl}^2/Sh$ , aumenta la desviación de la evolución de dicha señal, indicando la presencia de problemas de transferencia de masa externos del lecho.

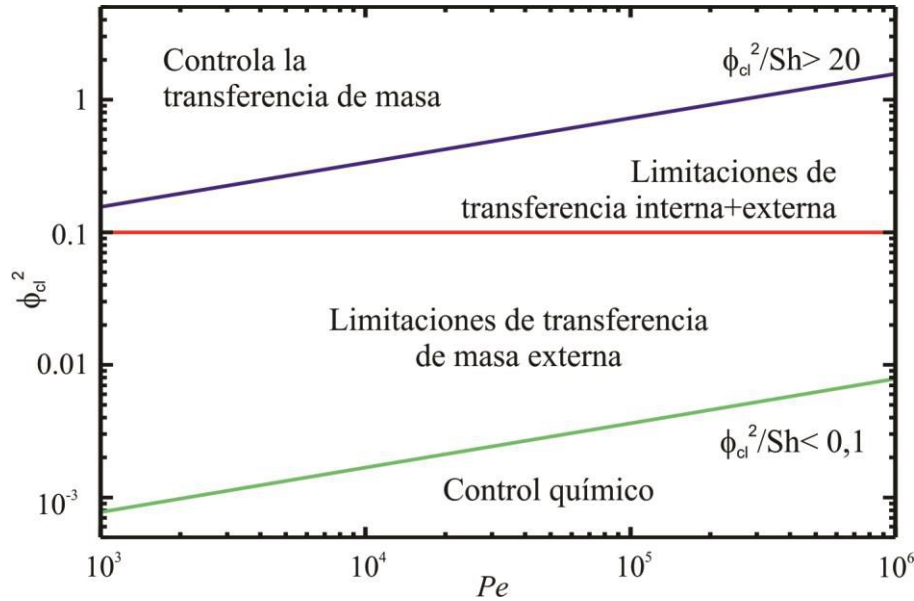


**Figura 3.17:** Cubrimiento relativo superficial en función del tiempo, para el proceso de adsorción sin limitaciones de transferencia de masa (línea llena) y con  $\phi_{cl}^2/Sh = 0,088$  (línea de puntos).



**Figura 3.18:** Concentración normalizada del adsorbato en solución (calculada con el modelo) vista por el haz de IR en un experimento blanco y con los números de la Tabla 3.3.

Para resumir, se puede construir una gráfica similar a la de la Figura 3.14, con la cual definir la zona operacional de la celda que asegure estar en control químico. En la Figura 3.19 se muestra el  $\phi_{cl}^2$  en función del número de Péclet. La línea inferior corresponde a  $\phi_{cl}^2/Sh < 0,1$ ; lo cual satisface la condición de control químico, donde la desviación de la velocidad de reacción es, como mínimo, del 10% de la real. Para mayores relaciones  $\phi_{cl}^2/Sh$ , se obtiene un régimen intermedio donde la velocidad de reacción está influenciada por la velocidad de reacción intrínseca, como así también, por la velocidad de transferencia de masa externa. En esta zona, se pueden obtener parámetros cinéticos resolviendo numéricamente el modelo completo. Asimismo, para  $\phi_{cl}^2 > 0,1$ , existen problemas de transferencia de masa por difusión en el lecho poroso (resistencia a la transferencia interna). Finalmente, en la parte superior del gráfico ( $\phi_{cl}^2/Sh > 20$ ), la transferencia de masa (externa e interna) controla el proceso y es imposible obtener valores cinéticos. Este gráfico sirve como una guía práctica para determinar los límites operacionales de una celda de ATR trabajando con un lecho poroso.



**Figura 3.19:** Límites operativos de la celda de ATR definidos en un diagrama de números de Biot-Péclet, utilizando como criterio la relación  $\phi_{cl}^2/Sh$  para diferenciar los regímenes de transporte de masa.

Es necesario mencionar, que en el análisis realizado no se tuvieron en cuenta los gradientes intra-partícula. Las partículas de catalizador en el lecho poroso pueden tener una estructura interna porosa, y por lo tanto, pueden presentarse gradientes dentro de las partículas. En catálisis heterogénea este problema es bien conocido. Para una reacción de primer orden y partículas esféricas, la concentración del adsorbato dentro la partícula en función de la coordenada  $r$  es [6,29]:

$$\frac{C_i}{C_i^0} = \left(\frac{R}{r}\right) \frac{\text{senh}[\phi(r/R)]}{\text{senh}(\phi)} \left[\frac{1}{\Phi_p}\right] \quad (3.35)$$

Donde,  $R$  es el radio de la partícula,  $\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{\varepsilon_p^{-1} a_v k_a r_0}{D_{ef}^p}}$  es el módulo de Thiele para la partícula y  $\Phi_p$  es  $\Phi_p = \left[\frac{\phi}{\text{tanh}(\phi)} - 1\right] \frac{1}{Sh_p} + 1$ .  $D_{ef}^p$  es el coeficiente de difusión efectivo en la partícula,  $\varepsilon_p$  es la porosidad de la partícula y  $Sh_p$  es el número de Sherwood para la partícula  $Sh_p = \frac{k_L^p R}{D_{ef}^p}$ , donde  $k_L^p$  es el coeficiente de transferencia de masa fuera de la partícula. Para despreciar los gradientes intra-partícula, el módulo de Thiele para la partícula debe ser pequeño ( $\phi \rightarrow 0$ ). Se puede comparar los módulos de Thiele para la partícula y para el lecho:

$$\frac{\phi_{cl}^2}{\phi^2} = \frac{b^2 \varepsilon^{-1} D_{ef}^p}{R^2 \varepsilon_p^{-1} D_{ef}} \approx \left(\frac{b}{R}\right)^2 \quad (3.36)$$

Con el fin de obtener buenos resultados espectroscópicos y cinéticos, el tamaño de las partículas debe ser mucho menor que la altura del lecho ( $b \gg R$ ) [1]. En este caso, el módulo de Thiele para la partícula es menor que el módulo de Thiele para el lecho poroso. Por lo tanto, si se garantiza la ausencia de gradientes de concentración en el lecho ( $\phi_{cl}^2 < 0,1$ ); se puede depreciar los gradientes dentro de la partícula.

### 3.3.4 Casos de estudio: adsorción de CO sobre Pt y Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Como ejemplo de uso de la celda optimizada de ATR y de los criterios desarrollados, se estudió la adsorción de CO sobre un film de Pt no poroso depositado sobre el IRE de ZnSe y sobre un lecho poroso de Pt(0,38%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se tomaron espectros durante el flujo de CO/H<sub>2</sub>O en la celda (insertos en la Figura 3.21). La señal IR en 2048 cm<sup>-1</sup>, asignada a Pt-CO adsorbido en forma lineal, incrementó su intensidad hasta alcanzar la saturación. Asimismo, se detectó una pequeña señal en 1810 cm<sup>-1</sup> proveniente a CO puenteado, aunque solo se consideró el Pt-CO lineal en el siguiente análisis.

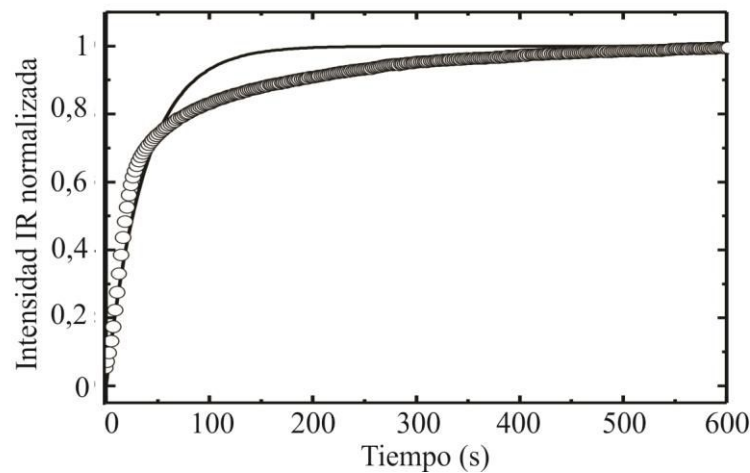
La absorbancia integrada y normalizada representa el cubrimiento de Pt-CO para ambos sistemas, film de platino, Pt/ZnSe (Figura 3.21A) y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnSe (Figura 3.21B). Los parámetros empleados fueron: (i) caudal total de 2 mL/min ( $Pe = 5,2 \times 10^3$ ), coeficiente de difusión del CO en agua,  $D_i$ , es  $1,93 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s (calculado con la ecuación de Stokes-Einstein [6]), la cantidad de sitios para el film de Pt no poroso se estimó en  $10^{15}$  sitios/cm<sup>2</sup>, y para Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $a_v \Gamma_0 \left( \frac{mol}{cm^3} \right) = 1,485 \times 10^{-5} mol/cm^3$ ,  $\varepsilon = 0,6$  y el coeficiente de difusión efectivo  $D_{ef} = 0,4D_i$  [30]. Notar que para este sistema no se tiene acceso a la concentración de CO disuelto debido a que la señal se encuentra debajo del límite de detección.

La forma de la curva de adsorción es similar a las reportadas por Ferri et al. [31] y Ebbesen et al. [32] utilizando ATR para estudiar la adsorción de CO sobre films de platino y sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En este caso, la evolución temporal del cubrimiento no se corresponde con el modelo más simple de adsorción, es decir, una cinética tipo Langmuir (Figura 3.20). Esto se debe, a que la adsorción de CO sobre platino depende del cubrimiento y se describe usualmente mediante el modelo de adsorción de Tempkin el cual establece una relación lineal entre la energía de adsorción ( $E$ ) y el cubrimiento. Por ejemplo, Bianchi y colaboradores reportaron una  $E(\theta=0)=200$  kJ/mol y  $E(\theta=1)=115$  kJ/mol en catalizadores soportados de platino por medio de espectroscopia IR de temperatura variable para medir el calor isobárico de adsorción [33]. En este sentido, el coeficiente de pegado (*sticking factor*), o en otras palabras, la velocidad de adsorción, también se reportó con una dependencia lineal del

cubrimiento [34]. Así, la evolución de la concentración superficial para la adsorción irreversible de CO sobre Pt toma la forma:

$$\frac{d\Gamma_{CO}}{dt} = \left[ k_a^0 \exp\left(-\frac{\kappa\theta}{RT}\right) \right] C_{CO}^0 (\Gamma_0 - \Gamma_{CO}) \quad (3.37)$$

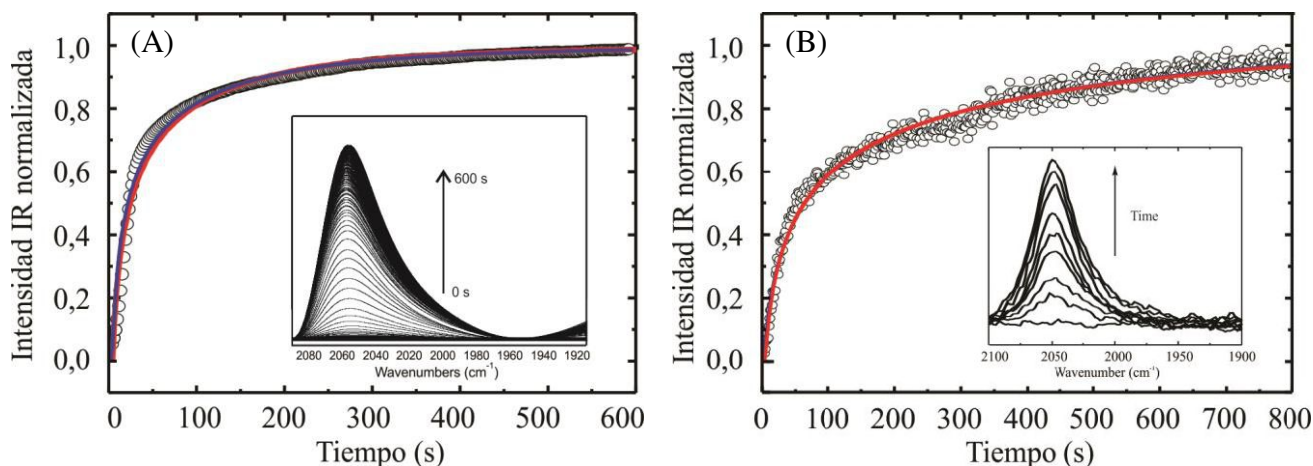
donde, el término entre corchetes es la constante de adsorción  $k_a$ ,  $k_a^0$  es la constante de adsorción a cubrimiento cero,  $C_{CO}^0$  es la concentración de CO disuelto en agua,  $\Gamma_0$  es el número total de sitios,  $\theta$  es el cubrimiento relativo de CO y  $\kappa$  es el coeficiente de pegado. Es necesario notar, que el modelo de adsorción anterior es igual a la ecuación 3.11 para bajos cubrimientos, donde la  $k_a$ , y por ende la velocidad de adsorción, son máximas. Además, la adsorción de CO sobre platino a 298 K se considera irreversible. Esto se corroboró experimentalmente haciendo fluir agua pura dentro de la celda por más de 60 min y se observó que la señal del Pt-CO permanece estable. Este resultado confirma la alta estabilidad del CO adsorbido sobre platino a temperatura ambiente y justifica que la velocidad de desorción se considere como cero ( $k_d=0$ ).



**Figura 3.20:** Evolución de la señal IR integrada y normalizada de Pt-CO ( $2048 \text{ cm}^{-1}$ ) en función del tiempo durante la adsorción de CO, sobre el film de Pt/ZnSe. Los círculos son los resultados experimentales y las líneas son los ajustes correspondientes a la cinética tipo Langmuir.

Finalmente, se utilizó sólo la ecuación 3.37 y, por otro lado, la misma ecuación junto con los modelos completos de convección-difusión para el film no poroso y el lecho poroso para ajustar las curvas experimentales. En la Tabla 3.4 se muestran los parámetros obtenidos del ajuste ( $k_a^0$  y  $\alpha$ ) y los números adimensionales correspondientes. Como puede observarse, los números adimensionales cumplen con la condición del criterio para control químico y, más aún, las curvas obtenidas utilizando los modelos completos y sólo la ecuación diferencial 3.37

ajustan los datos en forma satisfactoria, confirmando que el proceso de adsorción en ambos casos está en control químico.



**Figura 3.21:** Evolución de la señal IR integrada y normalizada de Pt-CO ( $2048\text{ cm}^{-1}$ ) en función del tiempo durante la adsorción de CO, sobre(A) film de Pt/ZnSe y (B) lecho de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los círculos son los resultados experimentales y las líneas son los ajustes correspondientes para el modelo de convección-difusión completo (azul) y sin considerar el modelo (rojo).

Es importante destacar que, para nuestro conocimiento, los datos de constantes cinéticas para la adsorción de CO sobre platino medidas en los experimentos presentados, bajo control químico, están reportadas aquí por primera vez en la literatura.

**Tabla 3.4:** Parámetros obtenidos del ajuste y números adimensionales obtenidos.

Parámetros	Film de Pt		Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	$k_a^0 (M^{-1}s^{-1})$	$\kappa (KJ/mol)$	$k_a^0 (M^{-1}s^{-1})$	$\kappa (KJ/mol)$
Modelo completo	104±11	7,6±3,4	34±3	8,9±2,5
Ecuación diferencial	80±17	6,7±2,7	30±4	8,5±2,9
Números adimensionales	$Bi = 0,22$		$\phi_{cl}^2 = 3,1 \times 10^{-3}$	
	$Da = 0,06$		$Sh = 0,083$	
	$Pe = 5,2 \times 10^3$		$\phi_{cl}^2/Sh = 0,04$	
			$Pe = 6 \times 10^3$	

### 3.4 Conclusiones

En este capítulo se presentó el diseño, construcción y caracterización de una celda de ATR de flujo pasante para realizar estudios espectroscópicos de procesos superficiales bajo condiciones de control químico. Se utilizaron simulaciones 3D de las líneas de corriente

dentro de la celda para optimizar el diseño de la misma. De esta forma se arribó a una geometría donde las conexiones de entrada y salida con forma de ranura y cerca de los extremos de la celda, evitaron las zonas con volumen muerto y permitieron un perfil de velocidad totalmente desarrollado inmediatamente luego de los puertos y uniforme a lo largo de la celda.

La celda optimizada fue construida, caracterizada experimentalmente y el flujo de solutos descrito teóricamente mediante un modelo de transporte por convección y difusión.

Las limitaciones de transferencia de masa en la celda de ATR fueron investigadas utilizando el caso más simple de adsorción sobre un film no poroso y un lecho poroso de catalizador. La caracterización del modelo de transporte para una adsorción fue realizado por medio de un análisis adimensional en términos de los números de Péclet, Biot y Damköhler para el caso del film no poroso; y de los números de Péclet, Sherwood y módulo de Thiele para el lecho poroso. Se desarrollaron criterios adecuados para determinar parámetros cinéticos bajo control químico, considerando la geometría y el flujo experimental de la celda de ATR construida.

Como prueba de utilidad de la celda y del criterio adoptado para la limitación al transporte de masa, se estudió la adsorción de CO sobre: (i) un film de Pt y (ii) Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados sobre el IRE. Ajustando los datos experimentales, se demostró que las condiciones operativas utilizadas en la celda de ATR determinan la posibilidad de extraer datos cinéticos útiles.

### 3.5 Referencias

1. T. Bürgi, A. Baiker, *Adv. Catal.* 50 (2006) 227.
2. A.G. Young, A.J. McQuillan, *Langmuir*, 25 (2009) 3538.
3. A. Urakawa, R. Wirz, T. Bürgi, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 13061.
4. M. Bieri, T. Bürgi, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10243.
5. Aguirre, A.; Kler, P.A.; Berli, C.L.A; Collins, S.E. *Chem. Eng. J.*, 243 (2014) 197
6. R. Bird, W.E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*, second ed., J. Wiley, New York, 2002.
7. PETSc-FEM Home Page <http://www.cimec.org.ar/petscfem>
8. P.A. Kler, C.L.A. Berli, F.A. Guarnieri, *MicrofluidNanofluid*, 10 (2011) 187.
9. Sandia NL, CSimSoft (2000–2009) Paraview: large data visualization. <http://www.paraview.org/>
10. N. Kockmann, *Transport Phenomena in Micro Process Engineering*, Springer, Berlin, 2008.



11. Octave GPL. [www.octave.org](http://www.octave.org).
12. Vibrational handbook. J. Chalmers, P.R. Griffiths, (Eds.), Handbook of Vibrational Spectroscopy, vols. 1–5, Wiley & Sons, Chichester, **2001**.
13. A. Mialdun, V. Yasnou, V. Shevtsova, A. Königer, W. Köhler, *J. Chem. Phys.*, 136 (**2012**) 244512.
14. H.M. Halvorsen, E. Wynnal, M.R. MacIver, D.G. Leaist, *J. Chem. Eng. Data*, 52 (**2007**) 442.
15. T. Gervais, K. Jensen, *Chem. Eng. Sci.*, 61 (**2006**) 1102.
16. R. Hansen, H. Bruus, T.H. Callisen, O. Hassager, *Langmuir*, 28 (**2012**) 7557.
17. J.Y. Xu, T.W. Chen, W.J. Bao, K. Wang, X.H. Xia, *Langmuir*, 28 (**2012**) 17564.
18. B. Jin, W.J. Bao, Z.Q. Wu, X.H. Xia, *Langmuir*, 28 (**2012**) 9460.
19. P.A. Suci, M.T. Klem, T. Douglas, M. Young, *Langmuir*, 21 (**2005**) 8686.
20. T.T. Zheng, Z.X. Sun, X.F. Yang, A. Holmgren, *Chem. Cent. J.* 6 (**2012**) 26.
21. D.E. Mears, *Ind. Eng. Chem. Prod. DD.*, 10 (**1971**) 541.
22. M.L. Yarmush, D.B. Patankar, D.M. Yarmush, *Mol. Immunol.*, 33 (**1996**) 1203.
23. B. Catimel, M. Nerrie, F.T. Lee, A.M. Scott, G. Ritter, S. Welt, L.J. Old, A.W. Burgess, E.C. Nice, *J. Chromatogr. A.*, 776 (**1997**) 15.
24. K.F. Jensen, *Chem. Eng. Sci.* 56 (**2001**) 293.
25. J.P. Lopes, S.S. Cardoso, A.E. Rodrigues, *Chem. Eng. J.* 116-177 (**2011**) 3.
26. J.P. Lopes, S.S. Cardoso, A.E. Rodrigues, *Chem. Eng. J.* 227 (**2013**) 42.
27. St. Walter, St. Malmberg, B. Schmidt, M.A. Liauw, *Catal. Today*, 110 (**2005**) 15.
28. L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *Catal. Today*, 110 (**2005**) 2.
29. G.F. Froment, K.B. Bischoff, J. De Wilde. Chemical Reactor Analysis and Design. 3er Edición, J. Wiley, New York, **2011**.
30. R.H. Perry, D.W. Green. Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition, McGraw-Hills, New York, **1999**.
31. D. Ferri, T. Bürgui, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B.*, 105 (**2001**) 3187.
32. S.D. Ebbesen, B.L. Mojer, L. Lefferts, *Langmuir*, 22 (**2006**) 1079.
33. A. Bourane, O. Dulaurent, K. Chandes, D. Bianchi, *Appl. Catal. A.* 214 (**2001**) 193.
34. A.W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, J. Wiley & Sons Inc., 5th edition, New York, **1990**.



# Capítulo 4

---

**Utilización de la celda optimizada  
de ATR-FTIR para el estudio de  
reacciones en la interfase  
líquido/sólido**

## 4.1 Introducción

Los procesos catalíticos en la interfase líquido/sólido son de gran importancia en variados sistemas químicos y bio-químicos. Los estudios espectroscópicos utilizando metodología *in-situ* y *operando* en la presencia de solventes son esenciales para postular mecanismos de reacción con datos cinéticos valederos [1]. Esto se debe a que las reacciones superficiales en la presencia de solventes no proceden necesariamente vía el mismo mecanismo, intermediarios y/o niveles energéticos en comparación con la reacción en fase gas. Por lo tanto, monitorear la reacción catalítica bajo condiciones realistas y a tiempo real es crítico para entender la relación reacción-estructura, y, como consecuencia, para el diseño y optimización de nuevos sistemas catalíticos más eficientes.

En particular, el agua es el solvente más importante. Como recientemente resaltó Shi et al. [2] en una extensa revisión, el monitoreo superficial de procesos en la interfase agua/catalizador es un gran desafío. En este sentido, durante los últimos años se han realizado importantes avances en el campo de espectroscopias vibracionales, absorción de rayos-x y magnética nuclear [3-10]. La espectroscopia ATR-FTIR es una herramienta apropiada e importante para la investigación de mecanismos de reacción en fase líquida debido a que puede proveer la detección selectiva de especies adsorbidas sobre un catalizador bajo condiciones de reacción [1,3,9,11].

Como se describió anteriormente, uno de los principales problemas al estudiar los mecanismos de reacción en sistemas líquido(reactivos)/sólido(catalizador) mediante espectroscopia FTIR en modo ATR en condiciones reales de reacción es la presencia de solventes con alta absorptividad, especies espectadoras y/o el catalizador mismo que pueden dificultar la identificación de las especies activas, es decir, los intermediarios. Debido a esto, se utilizan experimentos transitorios para analizar los intermediarios de reacción, perturbando un sistema catalítico en estado estacionario. Por ejemplo, se puede utilizar la técnica de relajación para identificar intermediarios de reacción y obtener datos cinéticos del sistema [12], y más recientemente, se ha demostrado que aplicando MES junto con PSD es una metodología adecuada para separar una señal débil de otras señales estáticas de fondo [12].

En el Capítulo 3 se mostraron los criterios de diseño para la construcción de una celda optimizada de ATR de flujo pasante para análisis espectro-cinéticos, y se realizó un análisis de los límites operativos para obtener información cinética intrínseca. Se demostró que el flujo dentro de la celda está gobernado por un modelo de transporte por convección-difusión y se establecieron criterios prácticos para asegurar la operación bajo control químico en ambos casos, una película delgada y un lecho poroso depositados sobre un cristal de ATR. En el

presente Capítulo se presentan resultados obtenidos a partir del estudio de sistemas seleccionados empleando la celda optimizada de ATR. A partir del desarrollo de estos resultados se demuestra la potencialidad de esta herramienta tanto para la identificación de intermediarios reales de reacción bajo condiciones realistas de proceso, como así también la posibilidad de obtener datos cinéticos cuantitativos, es decir constantes cinéticas de especies superficiales individuales. Los ejemplos que se discutirán incluyen experimentos transitorios y modulados (c-MES-PSD) para estudiar: (i) la oxidación de CO sobre un film no poroso de Pt y sobre un lecho poroso de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (ii) la adsorción de ácido oxálico sobre TiO<sub>2</sub> y (iii) la descomposición de anhídrido acético (AA) sobre un heteropoliácido (HPA) de Wells-Dawson. Para facilitar la presentación estos tres sistemas se presentan por separado a lo largo de este Capítulo.

## **4.2 Oxidación de CO sobre Pt/ZnSe y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

La adsorción de CO en fase líquida sobre Pt/ZnSe y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue estudiada en el Capítulo 3. Se demostró, que utilizando condiciones similares a las usadas aquí, el proceso de adsorción de CO se encuentra en control químico. En este Capítulo se presenta el estudio de la oxidación de CO en la interfase agua/platino sobre Pt/ZnSe y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bajo control químico. Se muestran los resultados de la oxidación de CO a temperatura ambiente y el ajuste de los datos experimentales mediante el modelado micro-cinético de la reacción.

### **4.2.1 Experimental: Oxidación de CO sobre Pt/ZnSe y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

El sistema experimental utilizado fue el descrito en el Capítulo 2. La deposición del film de Pt no poroso y de Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre el cristal de ZnSe fue descrita en los Capítulos 2 y 3 junto con la disposición experimental.

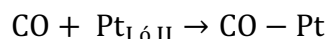
Se estudió la oxidación de CO en fase acuosa sobre Pt/ZnSe y Pt(0,38%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnSe. Para estas experiencias se empleó soluciones saturadas con CO y O<sub>2</sub> en agua deionizada (18 M $\Omega$ ), preparadas mediante burbujeo continuo de monóxido de carbono (Sigma-Aldrich, 99,999%) y oxígeno (Sigma-Aldrich, 99,9999%) empleando saturadores de gas sumergidos en un baño termostático a 298 K. La concentración de O<sub>2</sub> en agua en estas condiciones es de 1,3 mM [13]. El caudal de gases fue ajustado en 20 mL/min por medio de controladores de caudal másico.

### 4.2.2 Resultados de la oxidación de CO sobre Pt/ZnSe y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

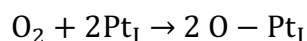
Como se describió en el Capítulo 3 el CO adsorbido sobre platino presenta una alta estabilidad, ya que, luego de 1 h de barrido con agua pura (He/H<sub>2</sub>O) la señal en 2048 cm<sup>-1</sup> se mantuvo estable. Luego de haber purgado la celda, se cambió a la solución de O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O con un caudal de 2 mL/min y una temperatura de 298 K, para estudiar la oxidación de CO pre-adsorbido sobre Pt/ZnSe y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En las Figuras 4.1A y B se muestra la evolución de la señal IR integrada y normalizada del CO adsorbido en función del tiempo durante la oxidación. Ambos sistemas presentan una forma similar para el cubrimiento de CO, con un rápido decaimiento durante los primeros ca. 150 s y un lento decaimiento luego de este tiempo. Se han reportado resultados similares para la oxidación de CO en fase acuosa sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14-17].

El decaimiento del cubrimiento de CO durante la oxidación, no pudo ser ajustado mediante un mecanismo simple (de un sitio) tipo Langmuir-Hinshelwood (ver Figura 4.2). La oxidación de CO sobre Pt fue estudiada ampliamente en la literatura de ciencias de superficie (ultra-alto vacío) y en procesos de electroquímica (en fase líquida) [18-30]. A partir de los trabajos de Ertl y colaboradores [20], es generalmente aceptado que el CO adsorbido sobre sitios de Pt de baja coordinación es oxidado por átomos de oxígeno adsorbidos (mecanismo de Langmuir-Hinshelwood). Mientras que el CO adsorbido sobre sitios de Pt de alta coordinación no es oxidado directamente, sino que debe difundir superficialmente hasta los sitios de baja coordinación donde reacciona con el oxígeno [24]. Luego, se han propuesto las siguientes etapas para la oxidación de CO:

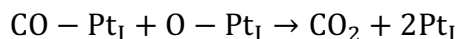
- (i) Adsorción de CO sobre sitios de Pt de baja (I) y alta (II) coordinación:



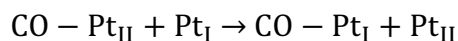
- (ii) Adsorción disociativa de O<sub>2</sub> sobre sitios de Pt de baja coordinación [24]:



- (iii) Oxidación de CO sobre sitios de Pt de baja coordinación:



- (iv) Interconversión de CO desde sitios de alta coordinación (Pt<sub>II</sub>) hacia sitios de baja coordinación (Pt<sub>I</sub>):



Las ecuaciones diferenciales correspondientes que describen el mecanismo propuesto son:

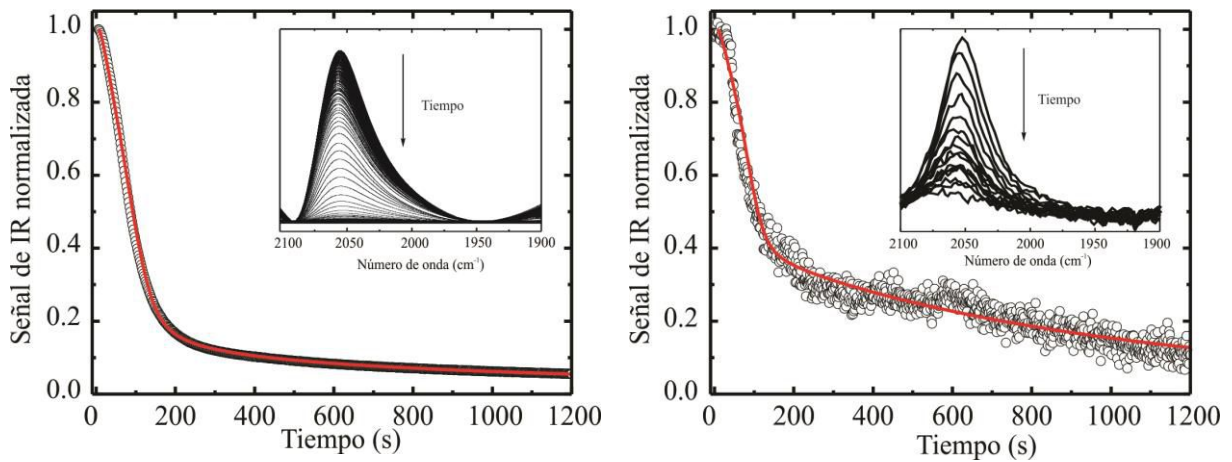
$$\frac{d\theta_{CO}^I}{dt} = k_a C_{CO}(1 - \theta_{CO}^I - \theta_O^I) + f k_1 \theta_{CO}^{II}(1 - \theta_{CO}^I - \theta_O^I) - k_2 \theta_{CO}^I \theta_O^I \quad 4.1$$

$$\frac{d\theta_{CO}^{II}}{dt} = k_a C_{CO}(1 - \theta_{CO}^{II}) - (1 - f)k_1 \theta_{CO}^{II}(1 - \theta_{CO}^I - \theta_O^I) \quad 4.2$$

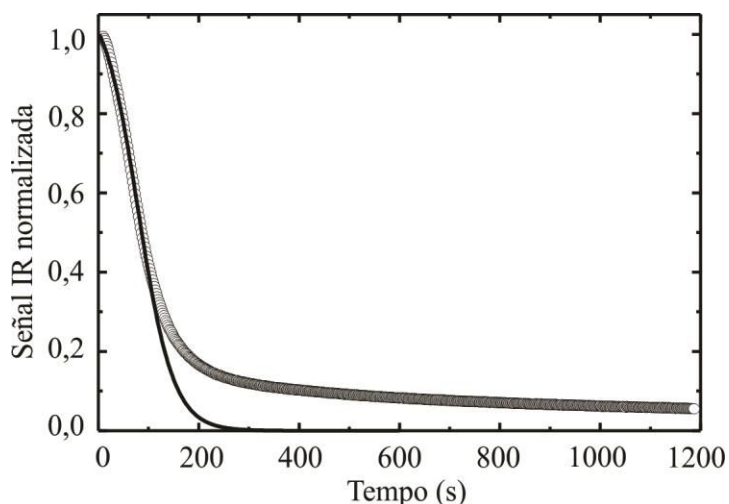
$$\frac{d\theta_O^I}{dt} = k_3 C_{O_2}^*(1 - \theta_{CO}^I - \theta_O^I)^2 + k_4 C_{O_2}^*(1 - \theta_O^I)^2 - k_2 \theta_{CO}^I \theta_O^I \quad 4.3$$

Donde,  $f$  es la fracción de sitios de alta coordinación ( $f = \Gamma_{Pt}^{II}/\Gamma_{Pt}^0$ ),  $\theta_{CO}^I$  y  $\theta_{CO}^{II}$  son el cubrimiento relativo superficial de CO sobre cada sitio,  $\theta_O^I$  es el cubrimiento relativo superficial de oxígeno sobre sitios de baja coordinación,  $k_i$  representan las constantes cinéticas de cada etapa y  $C_{O_2}^*$  es la concentración normalizada de oxígeno en la interfase.

El conjunto de ecuaciones diferenciales fue integrado numéricamente (método de cuarto orden Runge–Kutta) y se minimizó el error entre el modelo y los datos experimentales con  $f$  y las  $k_i$  como parámetros de ajuste (Down-Simplex). En las Figuras 4.1A y B representan el mejor ajuste de los resultados experimentales. Como puede verse en las figuras, el modelo representa adecuadamente los resultados obtenidos. Los parámetros calculados se encuentran en la Tabla 4.1.



**Figura 4.1:** Evolución de la señal integrada y normalizada de Pt-CO ( $2048 \text{ cm}^{-1}$ ) en función del tiempo durante la oxidación de CO pre-adsorbido sobre (A) el film de Pt/ZnSe y (B) el lecho de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los puntos corresponden a los resultados experimentales y la línea continua al ajuste con el modelo micro-cinético para la oxidación de CO.



**Figura 4.2:** Evolución de la señal integrada y normalizada de Pt-CO ( $2048 \text{ cm}^{-1}$ ) en función del tiempo durante la oxidación de CO pre-adsorbido sobre el film de Pt/ZnSe. Los puntos corresponden a los resultados experimentales y la línea continua al ajuste mediante un mecanismo simple (de un sitio) tipo Langmuir-Hinshelwood.

**Tabla 4.1:** Parámetros calculados durante el ajuste de los datos experimentales.

Catalizador	$f$	$k_1 (\text{s}^{-1})$	$k_2 (\text{s}^{-1})$	$k_3 (\text{s}^{-1})$	$k_4 (\text{s}^{-1})$
Pt/ZnSe	0.385	0.029	0.102	0.064	0.0136
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.469	0.013	0.104	0.144	0.0113

Con el fin de estimar la influencia del transporte de masa en el proceso cinético, se realizó un análisis basado en los criterios desarrollados en el Capítulo 3. En el caso estudiado, la limitación del transporte de masa está dado por la difusión del oxígeno disuelto de la solución a la interfase líquido/sólido. Por lo tanto, el mayor gradiente en la concentración de oxígeno ( $C_{O_2}^{bulk} - C_{O_2}^{interfase}$ ) ocurre cuando el consumo de oxígeno es máximo, en otras palabras, cuando la velocidad de adsorción de  $O_2$  es máxima. Por lo tanto, se estimaron los números de  $Bi$  y  $Da$  para el Pt/ZnSe y los números de  $Sh$  y  $\phi_{cl}$  para el Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para esa condición, la cual es una posición conservadora con el fin de evaluar la presencia de limitaciones de transporte de masa. De acuerdo con el modelo, esta condición ocurre a los 92 s para el Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y a los 97 s para el Pt/ZnSe. En la Tabla 4.2 se muestran los resultados para los números adimensionales calculados para cada caso. Para la oxidación de CO sobre Pt/ZnSe, el valor del número de  $Da$  calculado es 0,025. Este valor, satisface el criterio establecido para un proceso en control químico en un film no-poroso, i.e.  $Da < 0,1$ .



**Tabla 4.2:** Velocidad máxima de adsorción de O<sub>2</sub> y números adimensionales calculados durante la oxidación de CO pre-adsorbido.

Catalizador	$r_{ads}^{max}$ (s <sup>-1</sup> )	$Bi$	$Da$	$\phi_{cl}^2$	$\phi_{cl}^2/Sh$
Pt/ZnSe	0.0142	0.13	0.025	-	-
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0183	-	-	6.21x 10 <sup>-4</sup>	0.01

Para el lecho poroso de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el análisis es un poco más complejo. Como se discutió en la sección 3.3.3.2, las limitaciones de transferencia de masa pueden ocurrir: (i) en el exterior del lecho poroso (fluido-lecho) y (ii) en el lecho poroso. Se demostró que el criterio basado en los números de  $Sh$  y  $\phi_{cl}$  puede ser utilizado para establecer la presencia de limitaciones de transferencia de masa. Los valores calculados para el sistema son  $\phi_{cl}^2 = 6,2 \times 10^{-4}$  y  $\phi_{cl}^2/Sh = 0,01$  ( $Pe = 4 \times 10^3$  para oxígeno en agua). Estas magnitudes se encuentran por debajo de los límites de los criterios presentados en la Figura 3.19, por lo tanto el proceso de oxidación de CO se encuentra en control químico durante la medición.

### 4.3 Adsorción de ácido oxálico sobre TiO<sub>2</sub>

El dióxido de titanio se ha utilizado como catalizador en la foto-oxidación de contaminantes orgánicos disueltos en agua. Para evaluar la actividad del catalizador se utiliza ácido oxálico como compuesto modelo de contaminantes. Estudiar el tipo de interacción de oxalato con la superficie del foto-catalizador es esencial para entender el mecanismo de reacción. Es así que se ha estudiado y caracterizado dicha interacción mediante ATR-FTIR [31-44]. Combinando estudios de adsorción en equilibrio y análisis matemáticos se han podido identificar tres especies de oxalato adsorbidas en la superficie del catalizador [31-33]. Sin embargo, luego de estos primeros trabajos, ha habido un debate sobre la naturaleza exacta de los complejos de oxalato adsorbidos [36-40]. Estos trabajos se basaron en el estudio de los espectros en equilibrio y en cálculos computacionales de los modos de adsorción de ácido oxálico sobre TiO<sub>2</sub> anatasa y rutilo. No obstante, para nuestro conocimiento, no se han reportado trabajos donde se caracterice la dinámica de adsorción-desorción de estas especies mediante experimentos transitorios en condiciones controladas. En este trabajo se presentan los resultados de experiencias de MES-PSD aplicadas a la identificación selectiva de especies de oxalato adsorbidas en la superficie de TiO<sub>2</sub>.

### 4.3.1 Experimental: Adsorción de ácido oxálico sobre TiO<sub>2</sub>

Se empleó TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 (tamaño de partícula:  $d_p = 21$  nm) el cual se depositó sobre el cristal de ZnSe. Para tal fin se preparó una suspensión de 1,06 mg TiO<sub>2</sub>/mL en agua y se homogeneizó durante 1 h mediante sonicación. Una alícuota de 1 mL fue dispersada sobre el cristal de ATR y luego se dejó secar en estufa (3°C/min, 60°C, 2 h). De esta forma se obtuvo una película homogénea de 2  $\mu$ m de espesor que fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido. En el Capítulo 2 se mostró la imagen obtenida del film en la Figura 2.7.

Previo a realizar los estudios de adsorción y c-MES se hizo fluir agua deionizada (18 M $\Omega$ ) durante 2 h con el fin de eliminar impurezas. A continuación se circuló solución blanco (pH = 3,7; I = 0,01 M) durante 2 h para estabilizar el film. El pH fue regulado con el agregado de HCl ó NaOH; y la fuerza iónica con KCl (Cicarelli; 1M).

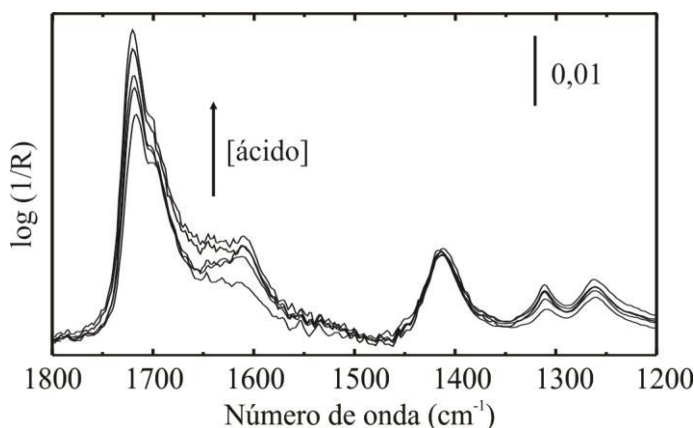
Una vez estabilizado, se cambió de solución blanco a ácido oxálico (Carlo Erba RSE; 99,9%) 0,38 mM siguiendo la evolución de los espectros en el tiempo. Alcanzado el estado estacionario se realizaron experiencias de c-MES cambiando periódicamente entre la solución de ácido oxálico y el blanco. Luego se realizó el cambio a una solución más concentrada y se repitió el procedimiento con 5 concentraciones diferentes (0,38; 0,76; 1,15; 1,53 y 2,04 mM). Los espectros de ATR-FTIR resueltos en el tiempo se registraron en modo rapid-scan con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> (un espectro/0,39 s). El caudal utilizado en todas las experiencias fue de 2 mL/min y la temperatura regulada en 20 °C.

### 4.3.2 Resultados de la adsorción de ácido oxálico sobre TiO<sub>2</sub>

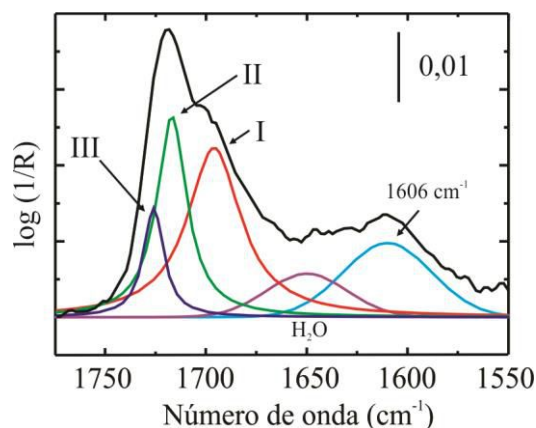
#### 4.3.2.1 Estudios de adsorción de ácido oxálico en equilibrio

En la Figura 4.3 se muestran los espectros de adsorción de ácido oxálico sobre TiO<sub>2</sub> a diferentes concentraciones en equilibrio. Los resultados obtenidos son similares a los reportados en bibliografía [31,33]. Se observan señales en las siguientes regiones: (a)  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1726 - 1690$  cm<sup>-1</sup>; (b)  $\nu_a(\text{CO}_2^-) = 1610$  cm<sup>-1</sup>; (c)  $\nu(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C}) = 1410$  cm<sup>-1</sup>; (d)  $\nu_s(\text{CO}_2^-) = 1309$  cm<sup>-1</sup> y (e)  $\nu(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) = 1258$  cm<sup>-1</sup> [33]. En la Figura 4.4 se muestra la región de 1800-1500 cm<sup>-1</sup> ampliada con la deconvolución de las señales asignadas a tres especies oxalato adsorbidas: (i) especie I (oxalato bidentado) a 1696 cm<sup>-1</sup>, (ii) especie II (oxalato monoácido con participación de puente de hidrógeno) a 1716 cm<sup>-1</sup> y (iii) especie III (oxalato monodentado) a 1726cm<sup>-1</sup>. Estas asignaciones están en acuerdo con las realizadas por Weisz et al. [33]. Las señales en 1606-1650 cm<sup>-1</sup> se encuentran en la región de la banda de absorción

del agua (vibraciones  $\delta(\text{O-H})$ ) y son atribuidas a cambios en la hidratación de la superficie y/o cambios de intensidad debido a enlaces puente hidrógeno en la superficie cargada [37].



**Figura 4.3:** Espectros ATR-FTIR de adsorción de oxalato sobre  $\text{TiO}_2$  para concentraciones de 0,38-2,04 mM.



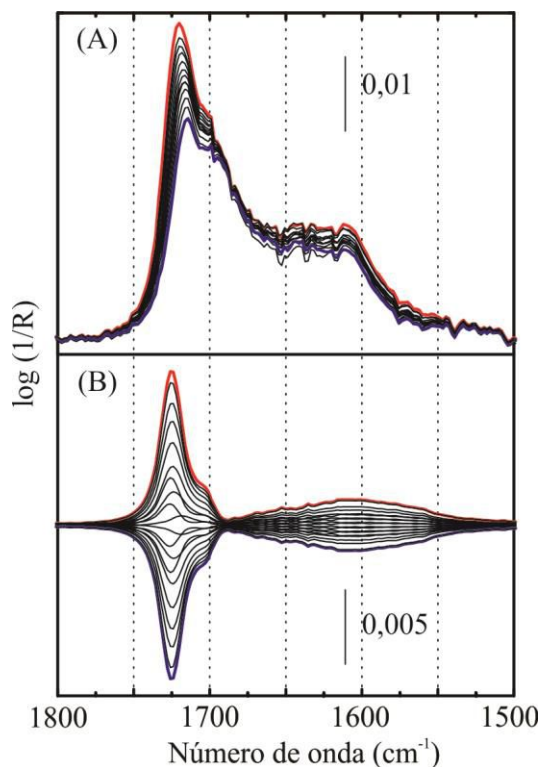
**Figura 4.4:** Deconvolución del espectro IR para una concentración de 2,06 mM.

#### 4.2.2.2 Estudios por Espectroscopia de Excitación Modulada

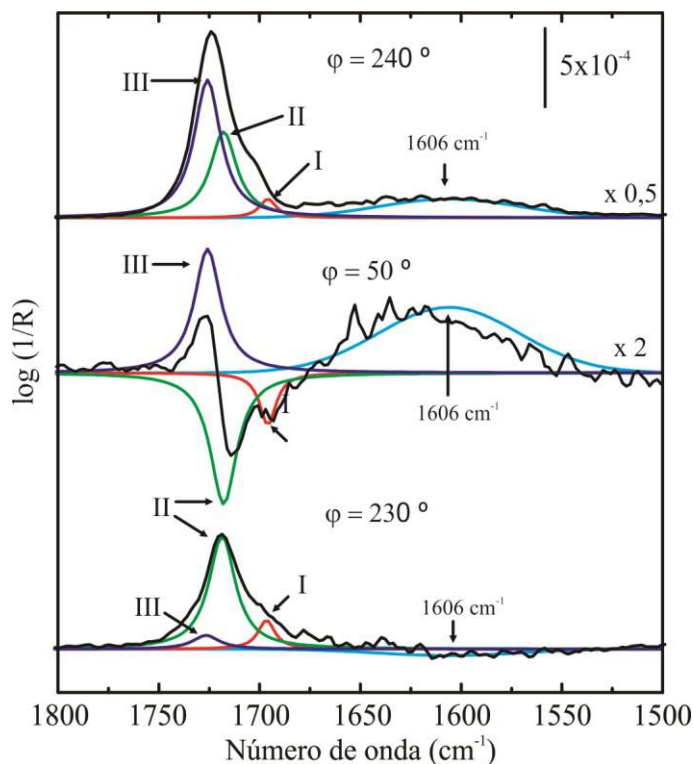
Se realizaron experimentos de espectroscopia de excitación modulada por concentración (c-MES) para estudiar en mayor detalle la dinámica del proceso de adsorción-desorción de especies oxalato superficiales. En la Figura 4.5A se muestran los espectros de ATR-FTIR resueltos en el tiempo durante un ciclo completo de cambio de solución de ácido oxálico (2,06mM) a solución blanco. Se observa claramente que la señal en ca.  $1720 \text{ cm}^{-1}$  cambia en el tiempo y se desplaza levemente. Por el contrario, los cambios en las señales en  $1696 \text{ cm}^{-1}$  y  $1650\text{-}1610 \text{ cm}^{-1}$  son apenas perceptibles en estos espectros. Para analizar en mayor profundidad estos datos se aplicó el método PSD a los espectros (Capítulo 2). Vale recordar que luego de la demodulación, sólo las señales que son afectadas por el estímulo permanecen en los espectros en el dominio de fase. La Figura 4.5B muestra que la señal en  $1650 \text{ cm}^{-1}$  permanece estática, mientras que las señales en ca.  $1720 \text{ cm}^{-1}$  y  $1606 \text{ cm}^{-1}$  presentan cambios apreciables.

Con el fin de analizar en detalle estas señales, se deconvolucionaron los espectros con los mismos criterios que los aplicados a los espectros de las isotermas de adsorción (Figura 4.4). En la Figura 4.5 se muestran las deconvoluciones para tres ángulos de fase para apreciar mejor las diferencias. Claramente las tres especies oxalato identificadas presentan un comportamiento cinético diferente. Mediante esta deconvolución se determinó el retardo de fase de las especies con respecto al estímulo (cambio de válvula), siendo de  $\phi = -18^\circ$  para la especie III,  $\phi = -35^\circ$  para la especie II y  $\phi = -49^\circ$  para la especie I. De esta manera se puede

concluir que la especie III es la más afectada por el estímulo siendo la menos estable, mientras que la especie I es la menos afectada. Por lo tanto, la estabilidad relativa de estas especies superficiales es:  $I > II > III$ .



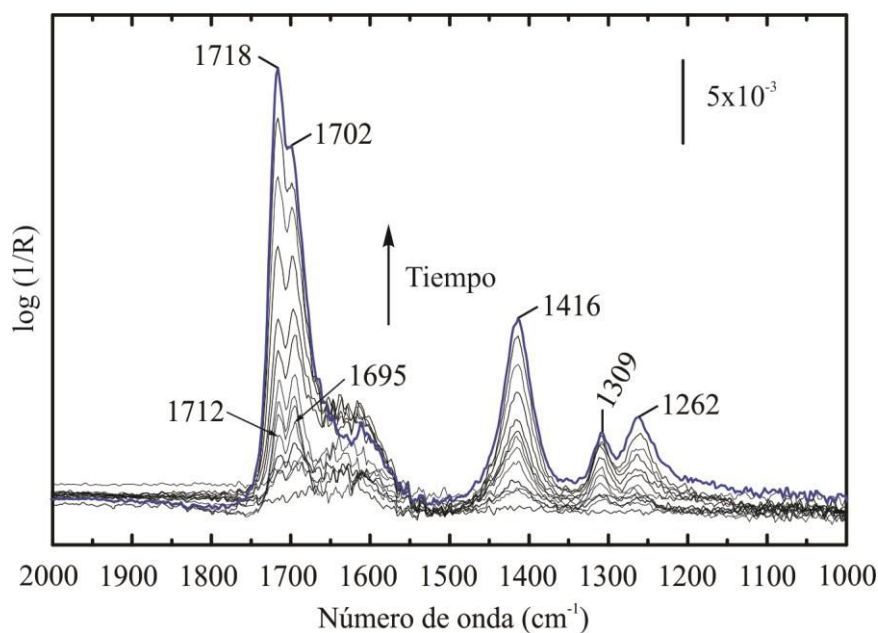
**Figura 4.5:** (A): Espectros IR resueltos en el tiempo durante un ciclo de MES ( $\omega=17$  mHz). (B): Espectros resueltos en la fase.



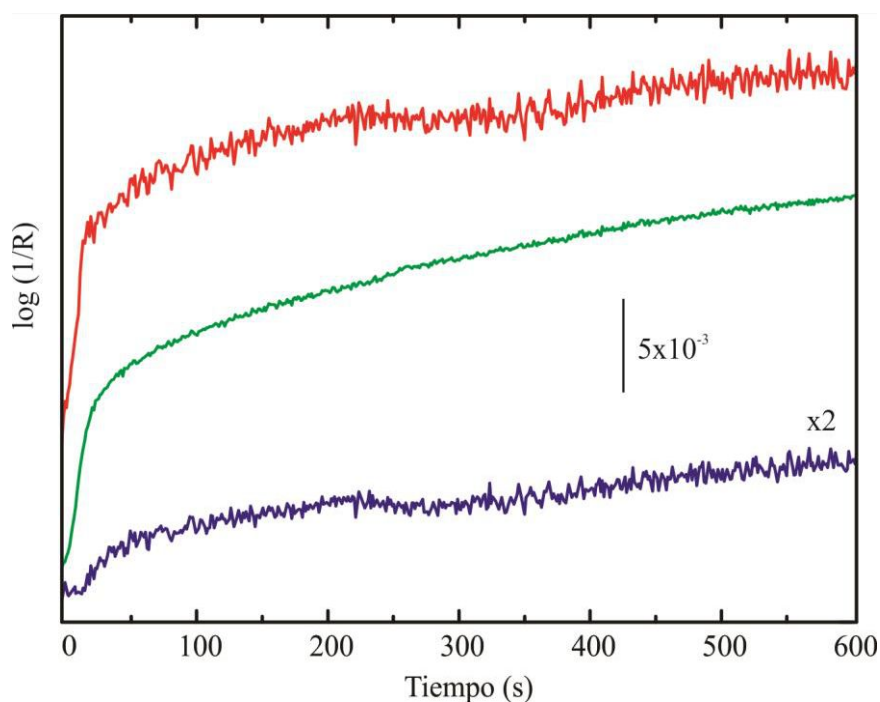
**Figura 4.6:** Espectros IR resueltos en la fase para tres ángulos de demodulación diferentes (línea negra) y sus deconvoluciones (líneas de colores).

#### 4.2.2.3 Estudio y modelado de la adsorción/desorción de ácido oxálico en transitorio

Con la identificación de las diferentes especies oxalato adsorbidas sobre titanía realizada a partir de las isothermas de adsorción y de los experimentos de c-MES, a continuación se procedió a determinar constantes cinéticas de adsorción/desorción para las especies individuales. En la Figura 4.7 se muestran los espectros de la adsorción de ácido oxálico durante el cambio de flujo desde solución blanco a solución de ácido oxálico 0,38 mM. Con la asignación realizada, se deconvolucionaron los espectros en función del tiempo y se determinaron las evoluciones para cada banda individual las cuales se presentan normalizadas en la Figura 4.8. Como se observa en la figura, las señales de las tres especies crecen rápidamente durante los primeros ca. 50 s y luego lo hacen más lentamente. Similares resultados han sido reportados en la bibliografía [38,39].



**Figura 4.7:** Espectros de ATR-FTIR, entre 0 y 600 s, después del cambio de solución blanco a ácido oxálico 0,38 mM.



**Figura 4.8:** Evolución en función del tiempo de la intensidad IR luego de la deconvolución de las especies asignadas. Especie I (rojo), II (verde) y III (azul).

Young y McQuillan [41] estudiaron mediante ATR-FTIR la adsorción/desorción de ácido oxálico sobre  $\text{TiO}_2$  anatasa en una celda de  $\sim 1$  mL de volumen utilizando caudales de 1 y 2,5 mL/min. Los autores ajustaron la evolución de las señales en el tiempo mediante la suma de exponenciales crecientes (adsorción) y decrecientes (desorción). Mediante estos ajustes,

calcularon las constantes de adsorción y desorción para tres especies adsorbidas considerando una cinética tipo Langmuir (ecuación 3.11). Realizaron un análisis crítico de los resultados, concluyendo que las constantes de desorción obtenidas tienen significado químico. Por el contrario, para los experimentos de adsorción no obtuvieron un buen ajuste de los resultados, lo que atribuyeron a la complejidad del sistema y a posibles limitaciones de transferencia de masa.

En este sentido, Roncaroli et al. estudiaron la cinética de adsorción de ácido oxálico sobre TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 [42] y sobre otras muestras de titania [43] utilizando ATR-FTIR. Los autores realizaron experiencias cambiando la concentración de ácido oxálico, el caudal utilizado y el espesor del lecho; y calcularon las constantes de adsorción y desorción, asumiendo una cinética tipo Langmuir, para cada caso. Así, estos autores indicaron que el proceso de adsorción sigue un comportamiento de pseudo-primer orden y que las constantes, tanto de adsorción como desorción, se encuentran influenciadas por limitaciones de transporte de masa [42,43].

En un trabajo reciente, Roncaroli et al. [44] estudiaron la adsorción de ácido oxálico sobre *films* delgados de TiO<sub>2</sub> mesoporoso altamente organizado depositado directamente sobre el IRE. Los *films* poseen las propiedades físicas (tamaño y distribución de poros, espesor y área superficial) bien controladas. Mediante diferentes experiencias de adsorción correlacionaron las constantes calculadas con las propiedades físicas del TiO<sub>2</sub>.

En esta sección se estudió la adsorción de ácido oxálico con la celda optimizada con el fin de obtener constantes cinéticas y validar las mismas a través de los criterios desarrollados en el Capítulo 3. Para esto se intentó ajustar las curvas de la Figura 4.8 por medio de una cinética tipo Langmuir (ecuación 3.11), sin poder lograr un ajuste satisfactorio. Cabe señalar que la concentración de ácido oxálico utilizada en los experimentos de adsorción reportados en la bibliografía [42-44] es entre 2 y 3 órdenes de magnitud menor a la utilizada aquí.

Para determinar si existen limitaciones de transferencia de masa se calculó la pendiente de las curvas de cada especie a tiempo cero, es decir, la velocidad de adsorción inicial. Para esto se ajustaron las curvas de la Figura 4.8 entre 10 y 45 s, es decir, un tiempo mayor al tiempo de llenado de la celda. Considerando una cinética tipo Langmuir, la velocidad de adsorción inicial para cada especie es:

$$\left. \frac{d\theta_i}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = k_{a_i} C_{Ox} \quad 4.4$$

Donde,  $\theta_i$  es el cubrimiento superficial relativo de cada especie,  $k_{a_i}$  es la constante de adsorción de cada especie y  $C_{OX}$  es la concentración del ácido oxálico en la superficie del catalizador. El cubrimiento máximo se calculó a partir de las constantes de equilibrio informadas en la bibliografía para cada especie [31-33]. Con la velocidad de adsorción inicial, se pudo estimar una constante de adsorción para cada especie cuyos valores son: 93,05; 31,71 y  $3,65 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para las especies I, II y III respectivamente. Estas constantes se muestran en la Tabla 4.3. Con estos resultados se calculó el módulo de Thiele y la relación  $\phi_{cl}^2/Sh$ . Para determinar estos parámetros, se utilizaron los datos morfológicos del  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 siendo:  $a_s = 2,1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  y  $\Gamma_0 = 6,5 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$  [42]. Con la masa de  $\text{TiO}_2$  depositado se determinó la altura de lecho en  $b = 2 \text{ }\mu\text{m}$ . El coeficiente de difusión para ácido oxálico en agua es  $D_M = 1,71 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  y el coeficiente de difusión efectivo se estimó como  $D_{ef} = 0,3D_M$ . Para el caudal utilizado los números de Péclet y Sherwood son:  $Pe = 5,91 \times 10^3$  y  $Sh = 0,07$ .

Notar que en este caso se forman tres especies adsorbidas a partir del mismo soluto, por lo que el módulo de Thiele se calculó como:

$$\phi_{cl}^2 = \frac{a_s(\Gamma_0/3)b^2}{D_{ef}}(k_{a_I} + k_{a_{II}} + k_{a_{III}}) \quad 4.5$$

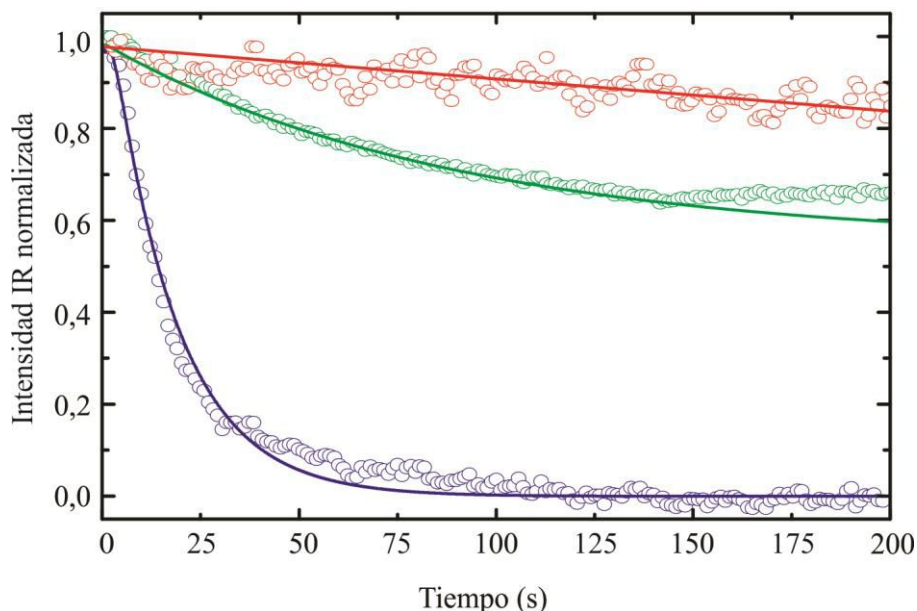
Los resultados fueron:  $\phi_{cl}^2 = 0,045$  y  $\phi_{cl}^2/Sh = 0,64$ , indicando la presencia de limitaciones de transferencia de masa externa durante la adsorción de ácido oxálico ( $\phi_{cl}^2/Sh > 0,1$ ). Por lo tanto se concluye que los valores de las constantes estimadas no representan valores con significado cinético y explica además la dificultad encontrada para ajustar los datos experimentales con el modelo propuesto.

Durante la desorción, es decir durante el barrido de la celda con solución blanco, se observó un rápido decaimiento en la señal de la especie III, mientras que las especies I y II presentan una cinética más lenta. En la Figura 4.9 se presentan las señales de IR normalizadas en función del tiempo durante la desorción. Estas curvas fueron ajustadas suponiendo una cinética tipo Langmuir (ecuación 4.6) acoplado con el modelo completo de convección-difusión con el fin de determinar las constantes de desorción. En este caso, el ajuste fue satisfactorio para las tres especies dando como resultado  $k_d = 9,55 \times 10^{-4}$ ;  $4,96 \times 10^{-3}$  y  $6,4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  para las especies I, II y III respectivamente.

$$\frac{d\theta_i}{dt} = -k_{d_i}\theta_i \quad 4.6$$

Donde,  $k_{d_i}$  es la constante de desorción para cada especie. Con las constantes calculadas se determinó el módulo de Thiele al igual que en la ecuación 4.5 dando  $\phi_{cl}^2 = 0,012$  y  $\phi_{cl}^2/Sh =$

0,17, lo cual indica la presencia de limitaciones de transferencia de masa. Cabe señalar, que el ajuste de las curvas con la ecuación 4.6 sola (sin el modelo completo de convección-difusión) no fue satisfactorio, lo que coincide con la hipótesis de limitaciones de transferencia de masa.



**Figura 4.9:** Evolución del cubrimiento relativo normalizado de la especie III durante la desorción (cambio de solución de ácido oxálico 0,38 mM a solución blanco). Los puntos corresponden a los resultados experimentales y la línea al ajuste con el modelo.

**Tabla 4.3:** Constantes de adsorción y desorción obtenidas de los ajustes.

Especie	$k_a$ ( $M^{-1} s^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$k_d$ ( $s^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$k_a/k_d$ ( $M^{-1}$ )
I	93,05	$9,55 \times 10^{-4}$	$9,74 \times 10^4$
II	31,71	$4,96 \times 10^{-3}$	$6,39 \times 10^3$
III	3,65	$6,41 \times 10^{-2}$	$5,69 \times 10^1$

<sup>a</sup> Obtenida del experimento de adsorción. <sup>b</sup> obtenida del experimento de desorción.

En conclusión, tanto el experimento de adsorción como el desorción aquí descriptos se encuentran limitados por la transferencia de masa. Para realizar medidas en control químico se pueden modificar algunas variables operativas como la altura del lecho ( $b$ ), la velocidad de flujo (la cual influye en el  $Pe$ ) o el tamaño de partícula (el cual influye en el  $a_s$ ). Por ejemplo, disminuyendo la altura de lecho a la mitad, el módulo de Thiele disminuye un factor de 4, por lo que haciendo mediciones con films de menor espesor se puede encontrar la altura a la cual no habrá limitaciones de transferencia de masa.



#### 4.4 Descomposición de anhídrido acético sobre un heteropoliácido de Wells-Dawson

Se ha propuesto que materiales sólidos-ácidos, como los heteropoliácidos y las zeolitas, catalizan la descomposición del anhídrido acético a través del intermediario acilo ( $\text{RC}\equiv\text{O}^+$ ) para sintetizar cetonas aromáticas por medio de la reacción de Friedel-Crafts [33-49]. Sin embargo, para nuestro conocimiento, los estudios reportados en la literatura para detectar intermediarios acilos se han llevado a cabo por adsorción de un agente acilante en fase gas, mientras que la reacción real ocurre en fase líquida. Así, el intermediario acilo adsorbido sobre una zeolita HZSM se ha detectado mediante FTIR luego de la exposición a anhídrido acético o cloruro de acetilo en fase gas [33]. Además, Bachiller-Baeza y Anderson [46] estudiaron la co-adsorción de anisol y anhídrido acético sobre un heteropoliácido de Keggin soportado, y luego de evacuar y calentar a 363 K las señales IR registradas en 1654 y 1410  $\text{cm}^{-1}$  fueron asignadas a la especie acilo. Por su parte, Asakura y c-oautores [50,51] estudiaron la quimisorción disociativa de anhídrido acético hacia acetato y acilo sobre un cristal de titanía bajo condiciones de ultra alto vacío. Estos autores, demostraron que la quimisorción disociativa del anhídrido acético sobre  $\text{TiO}_2(110)$  genera ambas especies, acetato (adsorbido sobre un sitio  $\text{Ti}^{4+}$ ) y acilos que posteriormente reaccionan con un oxígeno de la superficie generando más acetatos y una vacante de oxígeno. Más aún, estos experimentos no discriminan entre intermediarios y espectadores y/o no brindan información sobre la estabilidad de dichas especies.

En este Capítulo, se describe la investigación de la descomposición del anhídrido acético (AA) en fase líquida sobre un heteropoliácido de Wells-Dawson mediante espectroscopia ATR-FTIR en forma en experimentos transitorios y de concentración-MES para determinar la activación del AA en fase condensada. Parte de estos resultados fueron publicados en la revista *Topics in Catalysis* [11].

##### 4.4.1 Experimental: Descomposición de anhídrido acético sobre un heteropoliácido de Wells-Dawson

Se empleó un heteropoliácido fosfotúngstico de Wells-Dawson (HPA),  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , el cual fue sintetizado a través de intercambio iónico de la sal  $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  con una resina de intercambio como fue reportado previamente [52]. Aproximadamente 1 mg de HPA se dispersó en 500  $\mu\text{L}$  de n-pentano mediante fuerte agitación. Esta dispersión fue depositada sobre un lado del cristal utilizando una micropipeta. Debido a la alta presión de vapor del n-pentano a temperatura ambiente, el solvente se evaporó casi inmediatamente dejando las partículas del catalizador distribuidas en forma uniforme sobre la superficie del cristal. El film

de catalizador se secó bajo flujo de  $N_2$  (AGA, 99,999%) a 343 K durante 3 horas. Esta técnica de deposición del catalizador sobre el IRE resultó efectiva, ya que no se detectó pérdida de catalizador durante los experimentos.

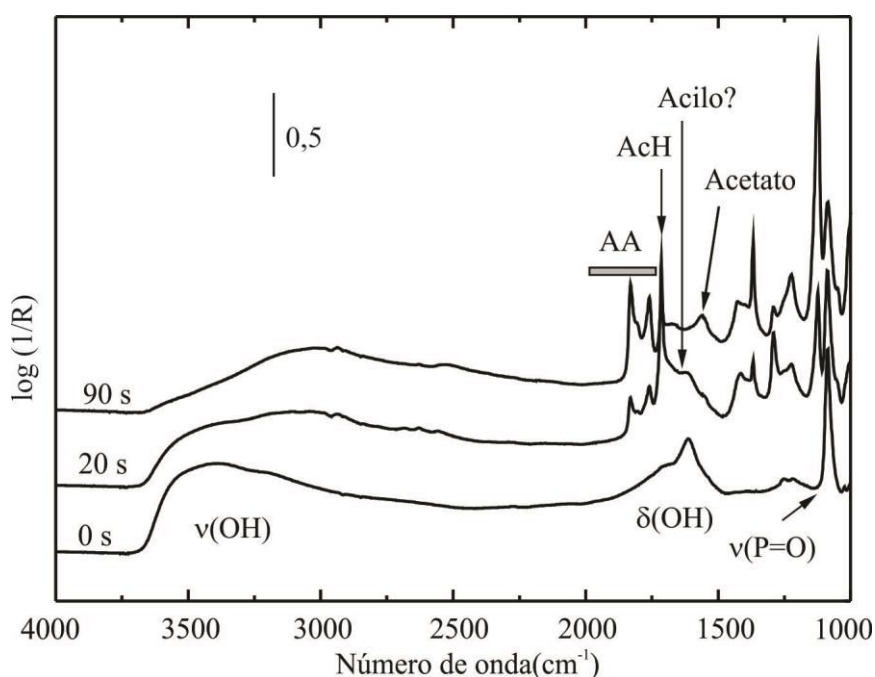
Las experiencias de c-MES consistieron en el cambio de tetracloruro de carbono (Carlo Erba grado HPLC) a anhídrido acético (AA) al 2% (v/v) (Merck 98%) en  $CCl_4$ .

#### 4.4.2 Resultados de la descomposición de anhídrido acético sobre un heteropoliácido de Wells-Dawson

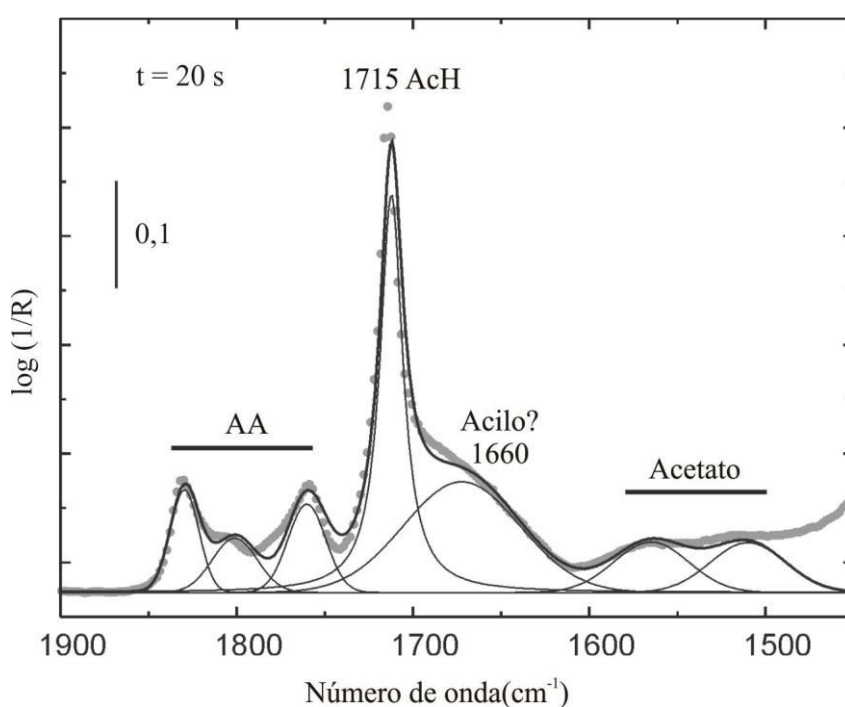
##### 4.4.2.1 Estudio transitorio de descomposición de AA sobre HPA

La Figura 4.10 muestra los espectros de ATR-FTIR resueltos en el tiempo antes ( $t = 0$  s) y después ( $t=20$  y  $90$ s) del cambio, por primera vez, desde flujo de  $CCl_4$  puro a AA(2%)/ $CCl_4$  (0,5 mL/min) a 300 K sobre el film de catalizador. El HPA presenta una banda intensa a  $1080\text{ cm}^{-1}$  asignada al estiramiento de los enlaces P–O [ $\nu(\text{PO})$ ]. Esta banda se considera como una huella digital de la estructura del heteropoli-anión  $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$  [53]. También se observa una amplia señal infrarroja a  $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  junto con las bandas superpuestas entre  $1600$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Las unidades de heteropoli-anión están enlazadas en una estructura secundaria por medio de moléculas de  $H_2O$ , que forman una red de enlaces puente hidrógeno [53]. Estas unidades forman la estructura de  $H_5O_2^+$  que vibra en  $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{OH})$ ] y  $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  [ $\delta(\text{OH})$ ], respectivamente [53,54].

Investigaciones previas demostraron que los sitios ácidos de Brønsted del HPA completamente hidratado están asociados con hasta 24 moléculas de agua de cristalización [55]. El HPA sufre una deshidratación secuencial de 17, 5 y 2 moléculas de agua por unidad de Wells–Dawson a 339–345, 370–387 y 581–591 K, respectivamente. Dado que el HPA utilizado en el estudio se secó a 343 K durante 3 h previo a los experimentos de adsorción, es posible asegurar que la estructura HPA retuvo al menos 7 moléculas de agua antes de la adsorción de anhídrido acético.



**Figura 4.10:** Espectros de ATR-FTIR resueltos en el tiempo antes ( $t = 0$  s) y después ( $t = 20$  y  $90$  s) del cambio de  $\text{CCl}_4$  puro a AA (2%) /  $\text{CCl}_4$  sobre la capa de catalizador HPA ( $0,5$  mL/min,  $300$  K).

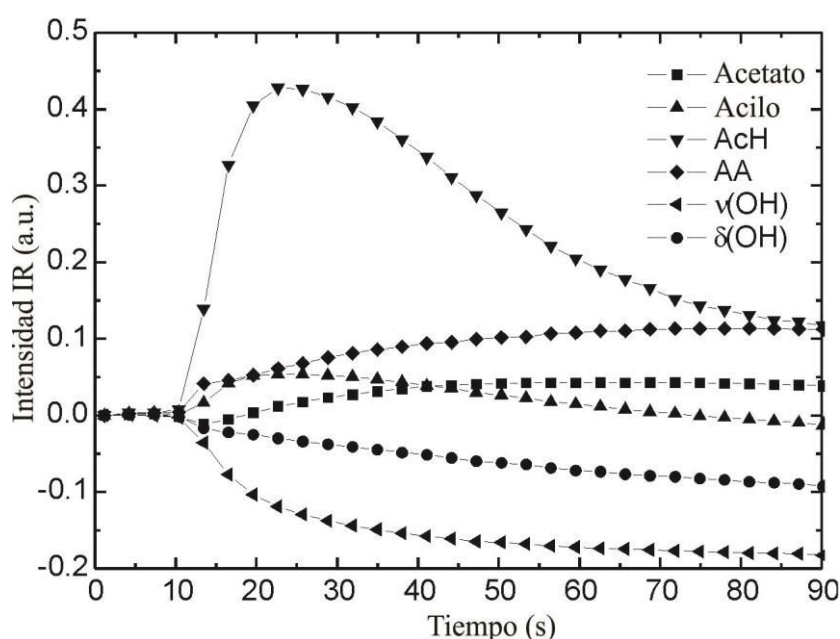


**Figura 4.11:** Deconvolución del espectro IR a  $t = 20$  s en la región de  $1900$ – $1600$   $\text{cm}^{-1}$ , y su asignación a anhídrido acético (AA), ácido acético (AcH) y especie acilo  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})^+]$ .

Tras el cambio a AA/ $\text{CCl}_4$  varias bandas evolucionaron en los espectros (Figura 4.10,  $t = 20$  s). En la Figura 4.11 se muestra una deconvolución del espectro a  $20$  s (región  $1900$ – $1600$   $\text{cm}^{-1}$ ), mientras que la asignación de cada banda se discutirá más adelante. La evolución

temporal de algunas señales representativas del IR se grafican en la Figura 4.12, después de sustraer la intensidad inicial (espectro en  $t = 0$  s) a fin de simplificar el análisis.

Después de 7 s, (el retardo en el llenado de la celda) crecieron las bandas IR características del anhídrido acético a  $1831\text{--}1803$  y  $1760\text{ cm}^{-1}$  que se asignan al modo de estiramiento de los grupos carbonilo en la molécula [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], junto con las señales en  $1370$  y  $1122\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a las vibraciones de los grupos de  $\text{CH}_3$  y  $\text{C}-\text{O}$  [56] (ver Figura 4.12). La intensidad de estas señales creció progresivamente hasta llegar a un estado estacionario en alrededor de 60 s (Figura 4.12). Cabe señalar aquí, que en un experimento sin el catalizador la concentración de AA se estabilizó a los 45 s.



**Figura 4.12:** Evolución de la intensidad de las señales relativas al tiempo inicial, después de cambiar de  $\text{CCl}_4$  puro a  $\text{AA}/\text{CCl}_4$  sobre el catalizador HPA de: anhídrido acético (AA,  $1760\text{ cm}^{-1}$ ); ácido acético (AcH,  $1715\text{ cm}^{-1}$ ); acetato ( $1450\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ ); acilo ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ) y sitios ácidos de Brønsted  $\delta(\text{OH})=1610\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{OH})=3.500\text{ cm}^{-1}$ .

Se observó la evolución de un pico en  $1715\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna al modo  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del ácido acético (AcH) [56] (Figura 4.11). Esta señal alcanzó un máximo en 20 s y luego disminuyó progresivamente su intensidad (Figura 4.12). También, aparecieron un par de bandas superpuestas en la región  $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ , alcanzando una intensidad constante en ca. 60 s. Estas señales se asignan al estiramiento asimétrico y simétrico,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ , de grupos acetato adsorbidos [57-59]. Al mismo tiempo, las intensidades de las señales de los

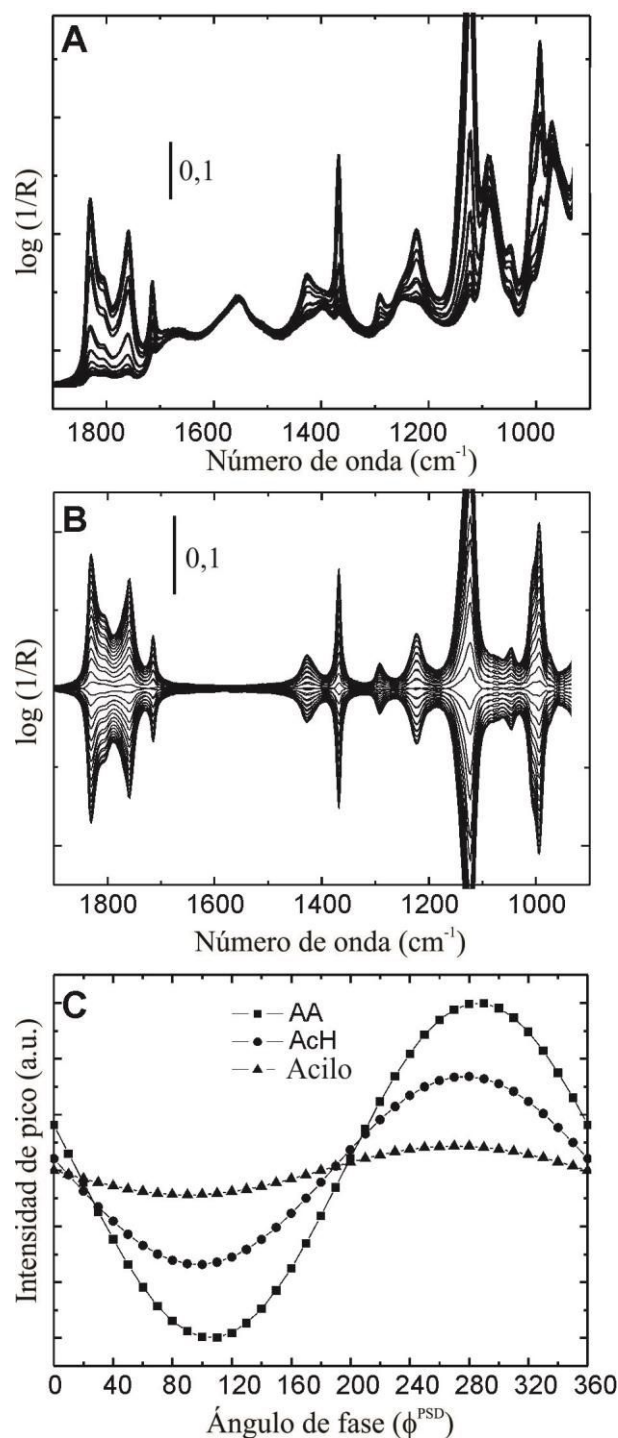
modos  $\nu(\text{OH}) = 3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\delta(\text{OH}) = 1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ) del agua protonada, disminuye con la aparición de ácido acético.

Es importante notar que una banda adicional apareció en  $1660\text{ cm}^{-1}$  después del contacto del AA con el catalizador (Figuras 4.10 y 4.11). Esta última señal siguió una evolución similar a la de ácido acético ( $1715\text{ cm}^{-1}$ ), con un máximo en 20 s, pero progresivamente perdió intensidad para mayores tiempos de contacto (Figura 4.12). La banda observada en  $1660\text{ cm}^{-1}$  sobre el anhídrido acético adsorbido en el HPA puede atribuirse a la vibración del estiramiento C=O de la especie acilo [33,46]. Se ha reportado en la bibliografía que la adsorción y descomposición superficial (investigaciones *ex-situ* e *in-situ*) de diversas especies donantes acilo como, anhídrido acético, ácido acético y cloruro de acilo, producen el intermedio acilo  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})^+]$  [33,46]. En particular, Bachiller Baeza y Anderson [46] estudiaron la interacción de anhídrido acético con un tipo heteropoliácido de Keggin y asignaron una señal en  $1654\text{ cm}^{-1}$  al estiramiento vibracional del  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})^+$  adsorbido.

Los resultados anteriores sugieren que el anhídrido acético se descompone en ácido acético, acetato y acilo en sitios ácido de la superficie del HPA. La disminución de la señal atribuida a la estructura  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , indica el consumo de los sitios ácidos superficiales durante los procesos de adsorción y descomposición.

#### 4.4.2.2 Investigación de la descomposición de anhídrido acético sobre HPA mediante c-MES

Se realizaron experimentos de c-MES para obtener más información sobre la reacción de AA sobre HPA. En la Figura 4.13 se muestran los espectros de ATR-FTIR en el dominio del tiempo durante un ciclo completo de AA(2%)/ $\text{CCl}_4\text{-CCl}_4$ . Los espectros en el dominio de tiempo demostraron claramente que tanto las señales de AA y de AcH cambian con el tiempo. Sin embargo, las variaciones periódicas de las señales, debido a la modulación de la concentración, son difíciles de identificar estos espectros. Para analizar en mayor profundidad estos datos se aplicó el método PSD a los espectros. Los espectros en el dominio de fase, después de la demodulación, se presentan en la Figura 4.13B para un período completo, es decir, para  $\phi^{PSD}$  entre  $0$  y  $360^\circ$  cada  $10^\circ$ . Estos ángulos de fase no fueron corregidos por el tiempo muerto, que es el tiempo necesario para que la solución fluya desde la válvula a la celda de ATR, esto quiere decir que la conmutación de la válvula fue asumida como el tiempo "cero". Aun así, se puede realizar un análisis cualitativo, ya que no se requieren ángulos de fase absolutos en esta etapa.



**Figura 4.13:** (A) Espectros ATR-FTIR resuelto en el tiempo durante un ciclo de concentración-MES AA(2%)/ $\text{CCl}_4$ - $\text{CCl}_4$  sobre el catalizador HPA (0,5 mL/min, 300 K,  $\omega = 50$  mHz); (B): espectro ATR-FTIR resuelto en la fase luego de la demodulación; (C): resolución de fase para las bandas de AA ( $1760 \text{ cm}^{-1}$ ), AcH ( $1715 \text{ cm}^{-1}$ ) y especie acilo en ( $1660 \text{ cm}^{-1}$ ).

En los espectros resueltos en el tiempo que se muestra en la Figura 4.13, las señales estáticas son, en algunos casos, casi un orden de magnitud más intensas que las señales periódicas. Sin embargo, después de la demodulación, las señales periódicas son las únicas que quedan en los espectros resueltos en la fase (Figura 4.13B). Es evidente que las bandas debidas a la especie

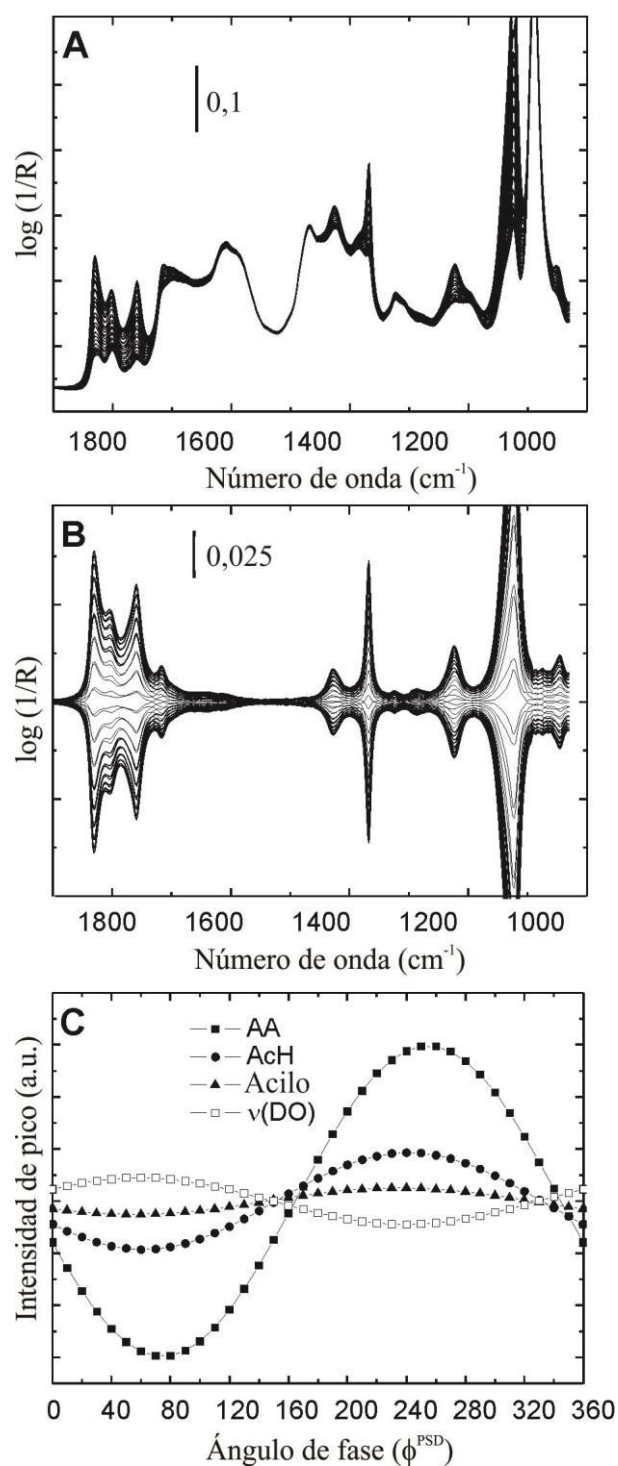
acetato ( $1550\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ ) no se ven afectadas por la modulación de AA, por lo que estas bandas desaparecen luego de la demodulación. Por lo tanto, podemos concluir que los acetatos son especies espectadoras bajo estas condiciones de reacción. De hecho, investigaciones anteriores demostraron que los grupos acetato actúan como veneno y desactivan el heteropoliácido durante la acilación de Friedel–Crafts de iso-butilbenceno con anhídrido acético [49,60].

En la Figura 4.13C se muestra la evolución de las señales características del AA ( $1760\text{ cm}^{-1}$ ), AcH ( $1715\text{ cm}^{-1}$ ), acilo ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ) en función del ángulo de fase de demodulación ( $\phi^{\text{PSD}}$ ). Como es de esperar, se observa que la señal del reactivo AA ( $\phi = -74^\circ$ ) tiene un desplazamiento –respecto del estímulo– más bajo que aquellos de los productos, AcH ( $\phi = -85^\circ$ ) y acilo ( $\phi = -87^\circ$ ).

Además, se realizaron un conjunto de experimentos complementarios utilizando ciclos de  $\text{D}_2\text{O}$  (0.05%)/ $\text{CCl}_4$  y AA(2%)/ $\text{CCl}_4$ . El consumo de los sitios ácidos de Brønsted observado durante la adsorción y descomposición de anhídrido acético sobre el HPA (Figura 4.12) sugiere que dichas especies son los sitios activos para la generación del intermediario acilo [ $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})^+$ ]. La Figura 4.14 muestra los espectros de ATR-FTIR resueltos en el tiempo, durante un ciclo completo de AA(2%)/ $\text{CCl}_4$ – $\text{D}_2\text{O}$ (0.05%)/ $\text{CCl}_4$ .

La formación de las especies  $\text{D}_2\text{OH}^+\text{--OW}$  y  $\text{D--OH}$  hizo que cambien las vibraciones de estiramientos y flexión de las especies dioxium, desde  $3500$  y  $1700\text{--}1600$  a  $\sim 2500\text{ cm}^{-1}$  y  $1194\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, como se observa en la Figura 4.14A. Estos cambios en las longitudes de onda concuerdan con la relación teórica de 1,38 esperada para el intercambio isotópico de H–D. Misono y colaboradores [61] reportaron resultados similares durante el intercambio isotópico de un ácido 12-tungstofosforico.

La identificación espectroscópica de la especie inestable  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})^+$  se basa en el seguimiento de la señal ( $\nu\text{C=O}$ ) en  $1660\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, esta señal podría estar solapada en la región de  $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  por la señal de  $\delta(\text{OH})$  proveniente del agua o la especie  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ . Por lo tanto, la deuterización del HPA permite eludir la interferencia de las señales de  $\delta(\text{OH})$  y de esta manera se pueden asignar en forma inequívoca nuevas bandas emergentes en esta región.



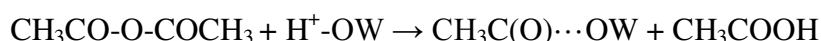
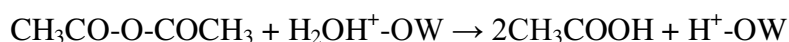
**Figura 4.14:** (A) Espectro ATR-FTIR resuelto en el tiempo durante un ciclo de concentración-MES de  $\text{D}_2\text{O}$ (0.05%)/ $\text{Cl}_4\text{C}$ -AA (2%)/ $\text{CCl}_4$  sobre el catalizador HPA (0,5 mL/min, 300 K,  $\omega = 100$  mHz); (B): espectro ATR-FTIR luego de la demodulación; (C): resolución de fase para las bandas de AA ( $1760 \text{ cm}^{-1}$ ), AcH ( $1715 \text{ cm}^{-1}$ ), acilo en ( $1660 \text{ cm}^{-1}$ ) y sitios ácidos de Brønsted deuterados (OD) =  $2500 \text{ cm}^{-1}$ .

En la Figura 4.14B y C se presentan los espectros de ATR-FTIR resueltos en la fase y las evoluciones de las intensidades máximas de AA ( $1760 \text{ cm}^{-1}$ ), AcH ( $1715 \text{ cm}^{-1}$ ), acilo ( $1660 \text{ cm}^{-1}$ ) y v(OD) en función del ángulo de fase ( $\phi^{\text{PSD}}$ ).



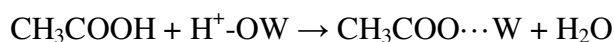
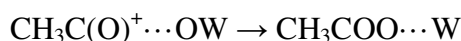
Ahora, es posible obtener evidencia directa del rol de los sitios ácidos de Brønsted a partir del seguimiento de la banda  $\nu(\text{OD})$  de la Figura 4.14C. Cabe señalar que la evolución de los sitios ácidos de Brønsted, banda de  $\nu(\text{OD})$ , en función del  $\phi^{\text{PSD}}$  presenta un mínimo en  $240^\circ$  ( $\phi = -120^\circ$ ), es decir en la misma posición de los máximos de las especies AcH y acilo (la estimulación del  $\text{D}_2\text{O}$  está fuera de fase respecto al AA). Por lo tanto, resulta claro ahora que el anhídrido acético reacciona con los sitios ácidos de Brønsted dando acético y especie acilo.

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, podemos proponer los siguientes mecanismos para la descomposición de AA hacia la especie intermedia acilo y ácido acético:



donde  $\text{H}^+-\text{OW}$  es un sitio ácido de Brønsted del HPA.

Además, algunas especies acilo o ácido acético podrían reaccionar al comienzo de la reacción para formar grupos de acetato adsorbido:



Anteriormente, en nuestro grupo de investigación se estudió el mecanismo de adsorción y descomposición de anhídrido acético sobre HPA [60]. Dicha investigación, realizada a través de espectroscopia infrarroja *in situ* en modo de transmisión, demostró que el anhídrido acético gaseoso y líquido se adsorbe y se descompone en el HPA generando la especie intermedia acilo junto con especies de acetato y ácido acético que permanecen fuertemente adsorbidos. La presente investigación, a través de la novedosa técnica de MES-PSD proporciona evidencias claras y confirma la formación de la especie intermediaria superficial acilo junto con los espectadores acetato.

La descomposición de anhídrido acético líquido en el HPA mostró la producción de especies acetato. Como se demuestra claramente con el uso de experimentos de c-MES, esos grupos acetato están fuertemente enlazados al HPA y permanecen en el sistema como espectadores. Más aún, esto podría ser un serio inconveniente para la aplicabilidad de este material como catalizador para la acilación de Friedel–Crafts en medio líquido. Luego, las investigaciones futuras deben tener en cuenta la posible inhibición de estos grupos acetato en la generación de especies acilo.

#### 4.4 Conclusiones

Se realizaron experimentos de adsorción/desorción y de MES-PSD mediante espectroscopia ATR-FTIR para investigar sistemas seleccionados.

Se estudió la oxidación de CO en fase líquida sobre Pt(0,38%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sobre un film delgado de Pt depositado sobre ZnSe. La evolución de la señal IR de la especie superficial Pt-CO fue ajustada mediante un modelo micro-cinético. Para nuestro conocimiento, este es el primer modelo cinético de la oxidación de CO en fase líquida. Las constantes cinéticas obtenidas experimentalmente, satisfacen los criterios desarrollados para determinar la presencia de limitaciones de transporte, mostrando que los procesos investigados proceden bajo control químico.

Se investigó la interacción de ácido oxálico con TiO<sub>2</sub>. Los resultados de MES-PSD y adsorción en equilibrio muestran que se forman 3 especies oxalato con distinta estabilidad en la superficie del catalizador. Mediante el modelado micro-cinético del fenómeno y estudios de adsorción/desorción fue posible determinar las velocidades relativas del sistema.

Se realizaron experimentos para investigar la descomposición de anhídrido acético en fase líquida sobre un catalizador heteropoliácido fosfotúngstico de Wells-Dawson. Los resultados muestran que el anhídrido acético reacciona con los sitios ácidos de Brønsted del HPA, produciendo ácido acético, acetato y especie acilo. La especie CH<sub>3</sub>C(O)<sup>+</sup> es el intermediario clave en las reacciones de acilación de Friedel–Crafts, mientras que los co-productos (grupos acetatos) son espectadores.

#### 4.5 Referencias

1. T. Bürgi, A. Baiker, *Adv. Catal.* 50 (2006) 227.
2. H. Shi, J.A. Lercher, X.Y. Yu, *Catal. Sci. Tech.* 5 (2015) 3035.
3. B.L. Mojet, S.D.Ebbesen, L.Lefferts, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4643.
4. Dolamic, T. Bürgi, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 2228.
5. D. Ferri, T. Bürgi, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 3187.
6. V. Choudhary, S.H. Mushrif, C. Ho, A. Anderko, V. Nikolakis, N. S. Marinkovic, A. I. Frenkel, S.I. Sandler, D.G. Vlachos, *J. Am. Chem. Soc.* 153 (2013) 3997.
7. A. Maclennan, A. Banerjee, Y.F. Hu, J.T. Miller, R.W. J. Scott, *ACS Catal.* 3 (2013) 1411.
8. M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H.J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Nature* 495 (2013) 85.
9. J.M. Andanson, A. Baiker, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4571.

10. A.G. Young, A.J. McQuillan, *Langmuir*, (2009) 3538.
11. Aguirre, A.; Bonivardi, A.; Markovic, S.; Briand, L.; Collins, S.; *Top. Catal.*, 54 (2011) 229.
12. D. Baurecht, UP Fringeli, *Rev Sci Instrum*, 72 (2001) 3782.
13. R.H. Perry, D.W. Green. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Seventh Edition, McGraw-Hills, New York, 1999.
14. S.D. Ebbesen, B.L. Mojer, L. Lefferts, *Langmuir*, 22 (2006) 1079.
15. S.D. Ebbesen, B.L. Mojer, L. Lefferts, *J. Catal.*, 246 (2007) 66.
16. I. Ortiz-Hernandez, C.T. Williams, *Langmuir*, 19, (2003) 2956.
17. B. L. Mojet, S. D. Ebbesen, L. Lefferts, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4643.
18. M.A. Barteau, E.I. Ko, R.J. Mmadix, *Surf. Sci.* 104 (1981) 161.
19. T. Engel, G. Ertl, *Advan. Catal.* 28 (1979) 1.
20. R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl, H. Müller, W. Brenig, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 1578.
21. R. Imbihl, G. Ertl, *Chem. Rev.* 95 (1995) 697.
22. G. Ertl, P. R. Norton, J. Rustig, *Phys. Rev. Lett.* 2 (1982) 177.
23. G. Ertl, *Adv. Catal.* 45 (2000) 1.
24. V.P. Zhdanov, *Surf. Sci. Rep.* 45 (2002) 231.
25. V.I. Elokhina, A.V. Matveeva, E.V. Kovalyova, V.V. Gorodetskii, *Chem. Eng. J.* 154 (2009) 94.
26. J. Lauterbach, G. Bonilla, T.D. Pletcher, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 4501.
27. D. Zhang, O. Deutschmann, Y. E. Seidel, R.J. Behm, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 468.
28. C.A. Angelucci, E. Herrero, J.M. Feliu, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 14154.
29. S. Gilman, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 70.
30. N.P. Lebedeva, A. Rodes, J.M. Feliu, M.T.M. Koper, R.A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9863.
31. S. Hug, B. Sulzberger, *Langmuir*, 10 (1994) 3587.
32. A.D. Weisz, A.E. Regazzoni, M.A. Blesa, *Solid State Ionics*, 143 (2001) 125.
33. A.D. Weisz, L. García Rodenas, P.J. Morando, A.E. Regazzoni, M.A. Blesa, *Catal. Today* 76 (2002) 103.
34. P.Z. Araujo, C.B. Mendive, L.A. García Rodenas a, P.J. Morando, A.E. Regazzoni , M.A. Blesa, D. Bahnemann. *Colloids Surf. A.* 265 (2005) 73.
35. C.B. Mendive, D.W. Bahnemann, M.A. Blesa, *Catal. Today*, 101 (2005) 237.
36. C.B. Mendive, T. Bredow, M.A. Blesa, D.W. Bahnemann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 3232.
37. S.J. Hug, D. Bahnemann, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 150 (2006) 208.

- 
38. C.B. Mendive, T. Bredow, A. Feldhoff, M. Blesa, D. Bahnemanna, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 1960.
  39. C.B. Mendive, T. Bredow, A. Feldhoff, M.A. Blesa, D. Bahnemann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 1794.
  40. C.B. Mendive, M.A. Blesa, D. Bahnemann, *Water Sci. Technol.* 55 (2007) 139.
  41. A.G. Young, A.J. McQuillan, *Langmuir* 25 (2009) 3538.
  42. F. Roncaroli, M.A. Blesa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 9938.
  43. F. Roncaroli, M.A. Blesa, *J. Colloid Interf. Sci.* 356 (2011) 227.
  44. F. Roncaroli, E.D. Martínez, G.J. A. Soler-Illia, M.A. Blesa, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 15026
  45. O. Kresnawahjuesa, R.J. Gorte, D. White, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 208 (2004) 175.
  46. B. Bachiller-Baeza, J. Anderson, *J. Catal.*, 228 (2004) 225
  47. K.M. Parida, S. Mallick, G.C. Pradhan, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 297 (2009) 93.
  48. G. Sartori, R. Maggi, *Chem. Rev.*, 106 (2006) 1077.
  49. S.R. Matkovic, Ibuprofen synthesis: investigation of the applicability of fosfotungstic Wells Dawson heteropolyacid in the eco-friendly acylation of isobutylbenzene. Thesis, *Universidad Nacional La Plata*, Argentina. (2009)
  50. H. Ashima, W.J. Chun, K. Asakura, *Surf. Sci.*, 601 (2007) 1822.
  51. K. Kinoshita, S. Suzuki, W.J. Chun, S. Takakusagi, K. Asakura, *Surf. Sci.*, 603 (2009) 552.
  52. S.R. Matkovic, G.M. Valle, L.A. Gambaro, L.E. Briand, *Catal. Today*, 133–135 (2008) 192.
  53. T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.*, 41 (1996) 113.
  54. I.V. Kozhevnikov, *Chem Rev.*, 98 (1998) 171.
  55. J.E. Sambeth, G.T. Baronetti, H.J. Thomas, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 19 (2003) 135.
  56. L.J. Bellamy. *The infrared spectra of complex molecules*, 3rd edn. Chapman and Hall, London, (1975).
  57. W. Rachmady, M.A. Vannice, *J. Catal.*, 207 (2002) 317.
  58. S.D. Jackson, G.J. Kelly, D. Lennon, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 70 (2000) 207.
  59. K. Nakamoto. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 4th edn. Wiley, New York, (1986).
  60. S.E. Collins, S.R. Matkovic, A.L. Bonivardi, L.E. Briand, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 700.
  61. K.Y. Lee, N. Mizuno, T. Okuhara, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62 (1989) 1731.

# Capítulo 5

---

**Estudio ATR-FTIR *in-situ* de la  
hidrogenación de acetonitrilo sobre  
Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

## 5.1. Introducción

En los capítulos anteriores se presentó el desarrollo de una celda IR de flujo pasante en modo de ATR para el estudio de reacciones superficiales. Para validar el comportamiento de la misma se presentaron resultados de adsorción-desorción (y reacción superficial) sobre una serie de sistemas catalíticos depositados sobre el IRE. En el presente capítulo se extiende el empleo de esta celda de ATR a un sistema de reacción catalítica compleja en la cual se producen diferentes y variados intermediarios superficiales y productos de reacción. Como ejemplo de utilización de la celda, se estudió la hidrogenación de acetonitrilo (AN) disuelto en tolueno sobre un catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De esta manera es posible visualizar la potencialidad del sistema experimental desarrollado para el estudio de mecanismos de reacciones superficiales complejas.

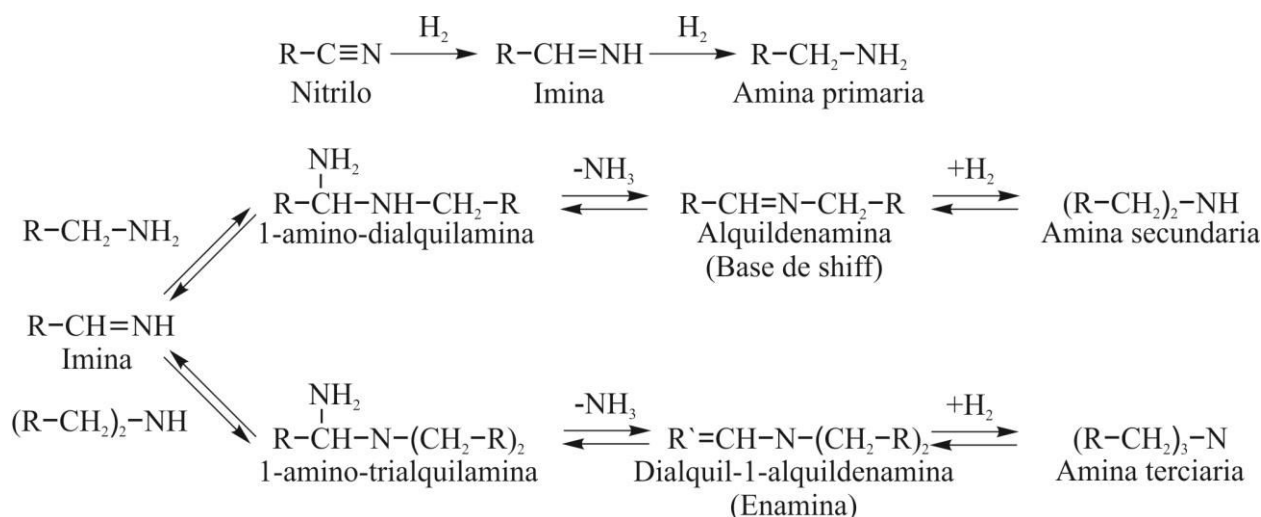
### *Caso de estudio: Hidrogenación de acetonitrilo*

Las aminas son compuestos químicos de gran importancia, debido a que son utilizadas en una gran cantidad de aplicaciones industriales tales como la producción de medicamentos, polímeros, textiles, agroquímicos, entre otras. La forma más frecuente de sintetizarlas es mediante la aminación de alcoholes o carbonilos, y mediante la hidrogenación de nitrilos, produciendo una mezcla de aminas primarias, secundarias y terciarias [1]. Sin embargo, las especificaciones de pureza de las aminas son generalmente muy estrictas, por lo que es necesario controlar la distribución de productos o llevar a cabo operaciones de separación que conllevan un aumento de costos. Por tal motivo, es necesario controlar la selectividad de la reacción mediante el control de las condiciones de operación (concentración de reactivos, solvente y condiciones de presión y temperatura) y, sobre todo, mediante la utilización de un sistema catalítico adecuado [2].

La hidrogenación catalítica de nitrilos ha sido estudiada principalmente sobre catalizadores de metales de transición: Ni, Co, Ru, Rh, Pt y Pd [2-12]. Los catalizadores de Ni-Raney y Co-Raney son los mayormente utilizados en la industria para la producción de aminas primarias. Sin embargo, las propiedades mecánicas y pirofóricas de los mismos dificultan su manejo, por lo que es constante la búsqueda y desarrollo de nuevos materiales catalíticos para esta reacción.

El mecanismo de reacción (Figura 5.1) para la formación de aminas primarias, propuesto en 1905 por Sabatier y Sanderens [3], consiste en una hidrogenación por etapas: en primer lugar se produce la hidrogenación del nitrilo, formando un compuesto intermediario; y una segunda

hidrogenación dando lugar a la amina primaria. Más tarde, se propuso que el compuesto intermediario, altamente reactivo, puede sufrir reacciones de condensación con las aminas primarias o secundarias, dando lugar a la producción de aminas secundarias y terciarias respectivamente, y amoníaco como subproducto. Este mecanismo fue propuesto por primera vez en 1923 por Von Braun et al. [4] y ampliamente discutido en bibliografía [2]. En el mecanismo se propone que la amina primaria reacciona con el intermediario imina generando especies 1-amino-dialquilamina, la cual sufre la pérdida de amoníaco produciendo alquilidenamina (base de Schiff). Posteriormente, esta especie es hidrogenada formando la amina secundaria. Análogamente, la amina terciaria se produce de una forma similar, donde el intermediario imina reacciona con la amina secundaria, dando lugar a especies 1-amino-trialquilamina. Luego, por eliminación de amoníaco se produce el intermediario dialquil-1-alquilidenamina y con la posterior hidrogenación se forma la amina terciaria.

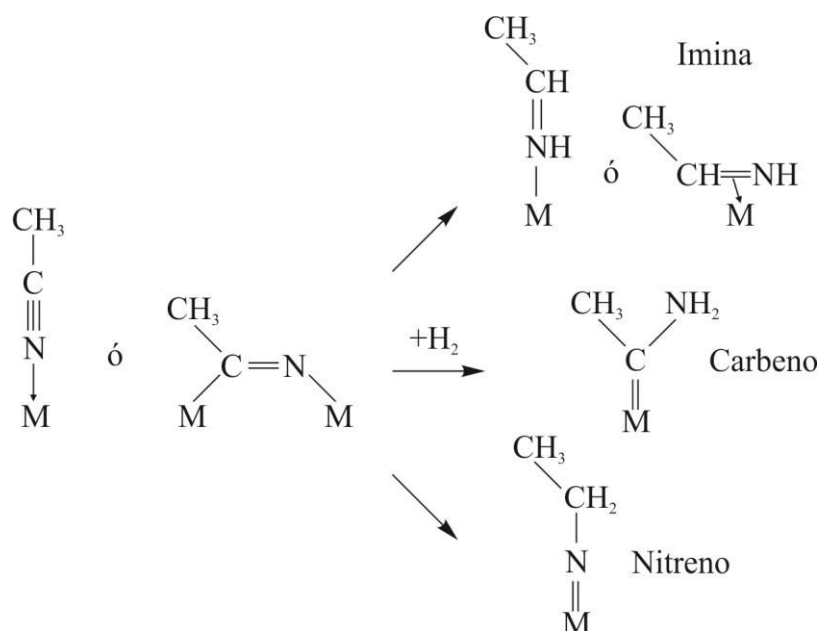


**Figura 5.1:** Mecanismo de reacción para la formación de aminas a partir de la hidrogenación de nitrilo [2].

Sin embargo, la formación de algunos de los intermediarios de reacción como las enaminas no fue confirmada experimentalmente. La mayor parte de los estudios mencionados fueron realizados en reactores convencionales en fase líquida o en fase gaseosa, utilizando GC, MS, GC-MS y/o NMR como técnicas de detección, por lo que sólo han sido identificadas especies en solución o fase gas. Por ejemplo, se ha detectado N-etiliden-etilamina y N-butiliden-butillamina durante la hidrogenación de AN y butironitrilo, respectivamente [6]. La dificultad para detectar los intermediarios radica en parte, a la alta reactividad de los mismos y a que algunos de estos compuestos no existen en solución (solo como especies adsorbidas sobre el catalizador). De hecho, en el caso de la hidrogenación de acetonitrilo (AN), el intermediario

imina propuesto en la Figura 5.1 solo puede existir adsorbido, por lo que dicha especie sólo puede ser detectada mediante técnicas superficiales.

En este sentido, varios autores han discutido la formación de otros intermediarios, tales como carbenos y nitrenos [8,10]. La formación de nitreno durante la hidrogenación de AN pre-adsorbido sobre un catalizador de Raney-Co fue identificada empleando espectrometría de Dispersión Inelástica de Neutrones (INS) [8]. Asimismo, se ha propuesto que el intermediario nitreno es la especie intermedia predominante en catalizadores de Co, Ni y Ru [8]. Estos catalizadores mostraron una selectividad predominante a la amina primaria. En la Figura 5.2 se muestran los diferentes intermediarios propuestos y las posibles formas de adsorción del AN.



**Figura 5.2:** Formas de adsorción del AN e intermediarios de reacción hidrogenados propuestos.

Recientemente, Ortiz-Hernandez et al. [12] estudiaron la adsorción e hidrogenación de butironitrilo (BN) disuelto en hexano sobre Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante ATR-FTIR *in situ*. Los autores asignaron una señal a  $1635\text{ cm}^{-1}$  durante la adsorción de BN, a una especie tipo imina adsorbida sobre Pt. En presencia de  $\text{H}_2$  disuelto esta señal se desplazó levemente a  $1641\text{ cm}^{-1}$  mostrando un comportamiento transitorio, lo cual fue atribuido a la formación y posterior consumo de la imina. Además, los autores asignaron señales a la formación de butilamina adsorbida sobre el catalizador, aunque no pudieron detectar señales correspondientes a aminas secundarias o terciarias, aún cuando usualmente son los productos principales en catalizadores de Pt [2,5,6,7,15,16]. Asimismo, los catalizadores de Pt presentan una marcada desactivación



atribuida a la fuerte adsorción de la amina terciaria [15,17] y/o la adsorción de amoníaco [5]. Tampoco mostraron señales atribuibles a dichas especies durante la reacción.

En otros trabajos, Ortiz-Hernandez et al. [18,19] también investigaron la adsorción de AN sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante ATR-FTIR *in-situ* y asignaron señales IR a la formación de AN adsorbido en forma lineal sobre el Pt [ $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2275 \text{ cm}^{-1}$ ] y de especies tipo imina [ $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1641 \text{ cm}^{-1}$ ]. Si bien, mostraron que la especie imina es reactiva frente al hidrógeno luego de realizar un tratamiento de O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> posterior a la adsorción de AN, no reportaron señales atribuibles a productos de la reacción. Por otra parte, durante el tratamiento O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> puede haberse formado agua, por lo que la señal atribuida a la imina puede provenir del agua formada en la superficie del catalizador ( $\delta(\text{OH})$ ,  $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ ). Cabe destacar, que los autores no discuten esta hipótesis.

En resumen, para nuestro conocimiento, no se han reportado otros trabajos que estudien por medio de técnicas superficiales la hidrogenación catalítica de AN en fase líquida determinando los intermediarios y productos de reacción. Asimismo, es fundamental establecer el rol de los mismos durante la reacción e identificar los posibles productos que favorecen la desactivación del catalizador. Por otro lado, existen pocos estudios cinéticos; la mayor parte de los trabajos informan velocidades de reacción globales y/o velocidades iniciales de reacción y no contemplan las diferentes etapas elementales de la reacción.

El objetivo de este capítulo es utilizar las herramientas desarrolladas en los capítulos previos para investigar mediante ATR-FTIR la adsorción e hidrogenación de AN sobre un catalizador de Pt(5%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aplicando estudios transitorios en el tiempo y mediante el modelado micro-cinético de la reacción fue posible determinar el rol de las especies involucradas y obtener constantes cinéticas relativas de las etapas elementales de reacción.

## 5.2. Experimental

### 5.2.1 Catalizador

Se preparó un catalizador de 5% p/p de Pt soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Engelhard, 200 m<sup>2</sup>/g) mediante impregnación por humedad incipiente empleando una solución de Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich; 99,995%) en agua deionizada (18 M $\Omega$ ). Se pesaron 239,5 mg del precursor y se disolvieron en 2,2 mL de solución amoniacal a pH 11. Esta solución fue adicionada, utilizando una micropipeta (25  $\mu\text{L}$ /paso), sobre 2,2 g de soporte previamente secado en estufa (393 K, 2h), aplicando agitación continua. Posteriormente, el sólido impregnado se secó en estufa a 393 K durante 24 h, y fue calcinado a 673 K (5 K/min, 2 h) utilizando aire sintético

(80 mL/min), enfriado bajo flujo de  $N_2$  (80 mL/min) y reducido a 673 K (5 K/min, 2 h) en  $H_2$  puro (80 mL/min). Finalmente, el catalizador fue pasivado mediante pulsos de  $O_2$  a temperatura ambiente y almacenado en un desecador.

Para depositar el catalizador sobre el cristal de ATR se preparó una suspensión de 2 mg/mL del mismo en agua des-ionizada y se homogeneizó durante 2 h mediante sonicación. Una alícuota de 1 mL fue dispersada sobre el cristal de ZnSe utilizando una micropipeta (100  $\mu$ L/paso) y luego se dejó secar en estufa a 333 K (3 K/min, 2 h) obteniendo una película homogénea. Seguidamente, con el objetivo de re-reducir el catalizador, el cristal de ZnSe con el depósito del catalizador se colocó dentro de un sistema de tratamiento termoquímico. El catalizador se trató bajo flujo de  $H_2$  puro a 473 K (5 K/min, 2 h). Seguidamente, el IRE se colocó en la celda de ATR para realizar los estudios *in situ*. El mismo procedimiento se realizó para preparar un film de  $Al_2O_3$  sobre el cristal.

El catalizador fue caracterizado mediante microscopía electrónica de transmisión en el Dalian Institute of Chemical Physics (China). Se empleó un microscopio JEOL 2110 y se adquirieron imágenes en campo brillante (TEM) y en campo oscuro (STEM-HAADF). Para determinar la dispersión del metal se midieron los diámetros de más de 100 partículas de Pt.

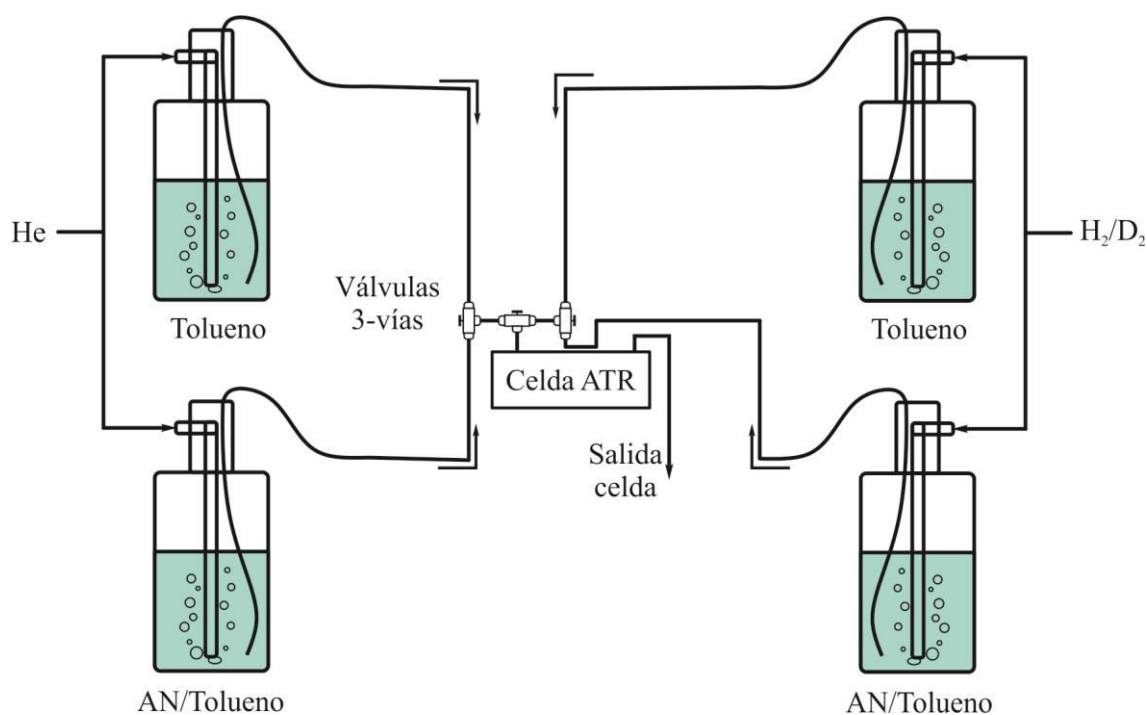
### 5.2.2 Test Catalítico

Para estudiar la actividad catalítica se realizó la hidrogenación de AN en un reactor batch en el laboratorio del Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas del INCAPE (UNL-CONICET). El reactor se llenó con 150 mL de tolueno, 1 mL de AN, 400 mg de catalizador y se presurizó hasta 20 bar con hidrógeno puro. La reacción se llevó a cabo a 343 K utilizando una velocidad de agitación de 600 rpm para evitar problemas de transferencia de masa [20]. Los productos de reacción fueron cuantificados mediante HPLC. Para más detalles del sistema experimental ver las referencias [20,21].

### 5.2.3 Estudios por ATR *in situ*

Los estudios de espectroscopia ATR *in-situ* se llevaron a cabo empleando el sistema experimental descrito en capítulos anteriores (ver Figura 2.5). Todas las experiencias se llevaron a cabo bajo flujo de reactivos empleando siempre tolueno (Cicarelli, 99,5%) como solvente. En la Figura 5.3 se presenta un esquema de las diferentes combinaciones de solvente puro y reactivos empleadas. Se utilizaron cuatro recipientes conteniendo: tolueno puro y AN (Cicarelli, 99,5%) 110 mM en tolueno, ambos purgados continuamente con He (20 mL/min);

y tolueno y AN 110 mM en tolueno, ambos saturados continuamente con  $H_2$  o  $D_2$  puro (20 mL/min). La concentración de saturación de  $H_2$  en tolueno a la temperatura utilizada es de 4 mM [22]. Todos los recipientes se calentaron a 333 K mediante un baño termostático. Previo a la utilización de las soluciones, se introdujo tamiz molecular activado con el fin de eliminar posibles impurezas de agua. Para seleccionar las diferentes corrientes se emplearon válvulas de tres vías y se utilizaron tubos de teflón de 1/16". Al igual que en el sistema presentado en el Capítulo 2, los cambios de reactivos dentro de la celda de ATR se realizaron mediante una válvula activada neumáticamente y operada por PC.



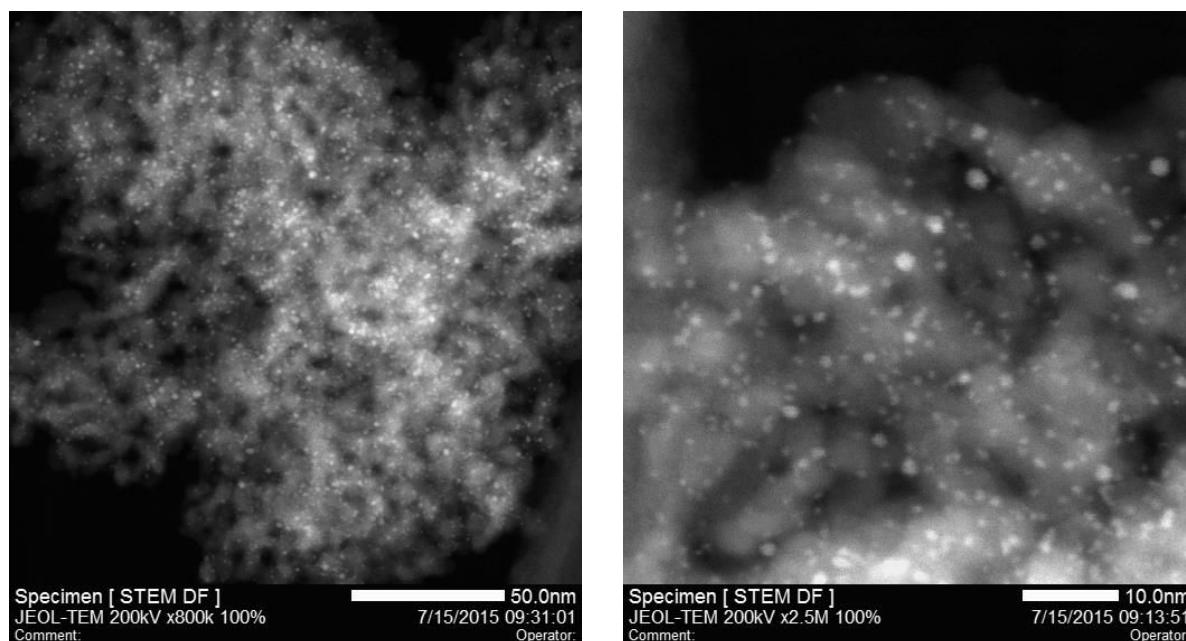
**Figura 5.3:** Esquema experimental simplificado

Una vez colocado el cristal en la celda de ATR, se tomó un espectro del film utilizando como espectro de referencia (*background*) la celda vacía. Seguidamente, se hizo fluir He/Tolueno y se colectó un nuevo espectro de referencia. Posteriormente, se realizó un tratamiento *in-situ* fluyendo la solución de  $H_2$ /Tolueno durante 1 h a 333 K. Seguido al tratamiento se volvió a hacer fluir He/Tolueno durante 1 h hasta alcanzar el equilibrio (hasta obtener un espectro constante en el tiempo). Una vez estabilizado el film se realizaron las experiencias de adsorción, desorción e hidrogenación de AN. Todos los experimentos se realizaron a temperatura constante igual a 333 K controlando mediante la camisa de calefacción de la celda conectada a un baño termostático.

### 5.3. Resultados y discusión

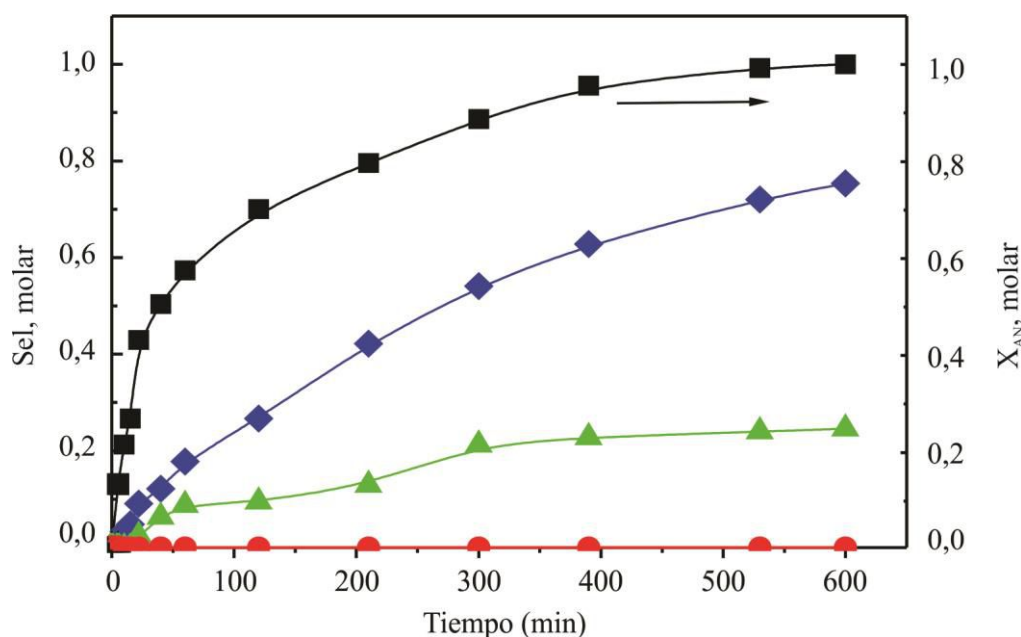
#### 5.3.1 Caracterización del catalizador y resultados de actividad catalítica

En la Figura 5.4 se muestran dos imágenes seleccionadas obtenidas por STEM del catalizador sintetizado. Se observa que las nanopartículas de Pt se encuentran uniformemente dispersas sobre el soporte. A partir del análisis de las imágenes se determinó el tamaño medio de partículas y la dispersión del metal, dando 1,76 nm y 59% respectivamente.



**Figura 5.4:** Imágenes de STEM-HAADF del catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura 5.5 se muestran los resultados de la actividad y selectividad catalítica. La curva de color negro representa la conversión de AN en el tiempo. La velocidad inicial de la reacción se calculó en  $R_{AN}^0 = 56,3$  mmol/g h. El producto principal de reacción fue trietilamina (TEA) con una menor producción de dietilamina (DEA). Al final de la reacción la relación de productos fue aproximadamente de 75% de TEA y 25% de DEA llegando al 100 % de conversión. No se detectó producción de etilamina (EA). Estos resultados son similares a los reportados por varios autores para la hidrogenación de nitrilos empleando catalizadores de platino sobre diferentes soportes [5-7,16], donde los principales productos de reacción son de aminas condensadas.



**Figura 5.5:** Conversión y selectividad medida en reactor *batch*. Conversión AN: negro. Selectividad: azul: TEA; verde: DEA; rojo: EA. Condiciones: 150 mL tolueno, 1 mL AN, 0,4 g catalizador. (333 K, 20 bar H<sub>2</sub>, 600 rpm).

### 5.3.2 Estudios ATR *in-situ* de la adsorción e hidrogenación de AN sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

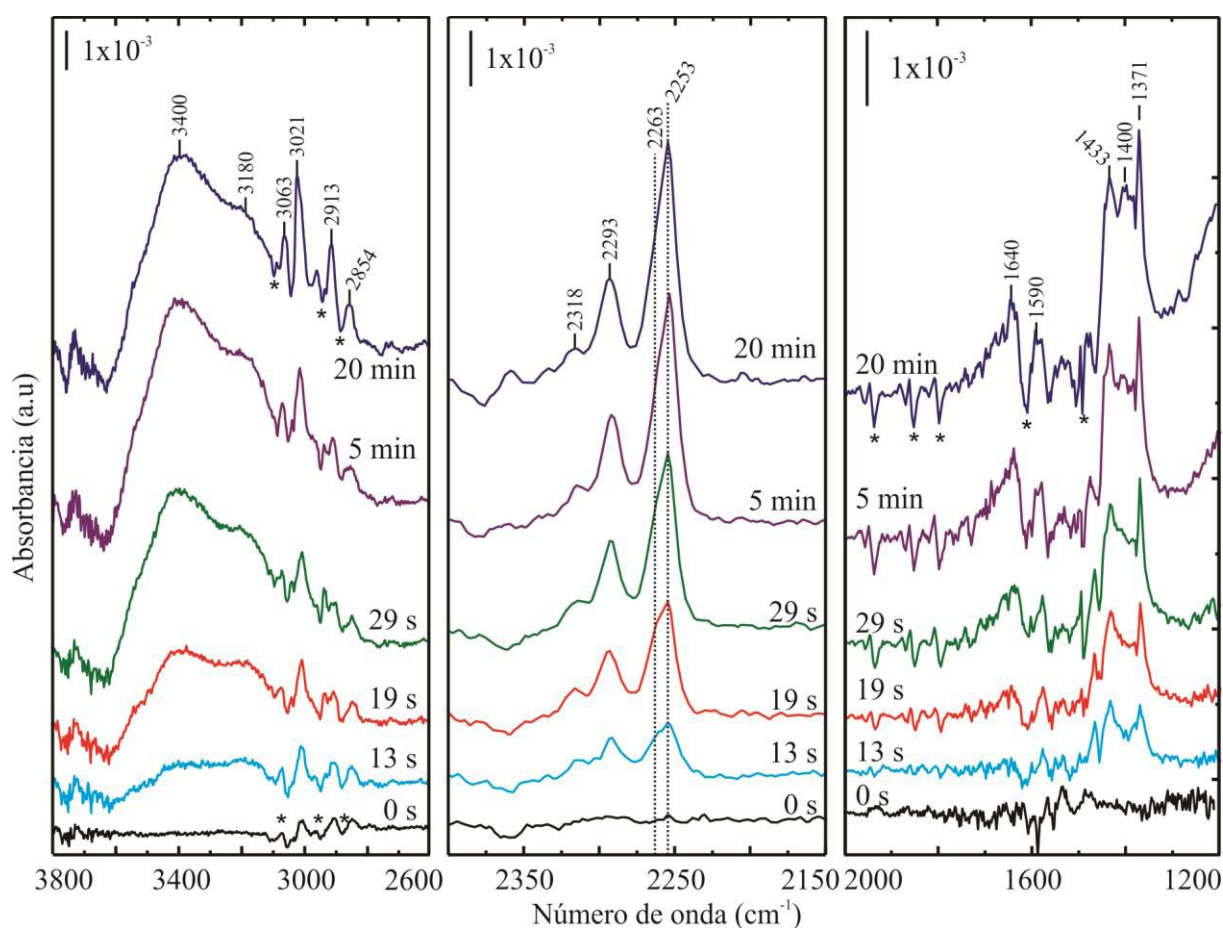
#### 5.3.2.1 Adsorción/Desorción de acetonitrilo

En primer lugar se investigó comparativamente la adsorción de AN sobre el catalizador de Pt(5%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sobre el soporte sin metal. Luego de haber fluido tolueno puro durante 1 hora, se cambió el flujo a solución de AN/tolueno (0,5 mL/min) a 333 K. Se adquirieron continuamente espectros IR cada 2 s (5 scans) durante 60 minutos. Con el caudal utilizado, la concentración máxima de AN en la interfase con la superficie del catalizador depositado se alcanza a  $t = 45$  s (Capítulo 3). En la Figura 5.6 se muestran espectros seleccionados durante el cambio de flujo de tolueno puro a la solución de AN/tolueno sobre el film de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para facilitar el análisis, a los espectros mostrados se les restaron las señales provenientes del tolueno, las cuales entre son entre 2 - 3 órdenes de magnitud mayores a las del AN (0,11 M). Las pequeñas señales espurias remanentes de la resta del solvente se encuentran marcadas con un asterisco en las figuras.

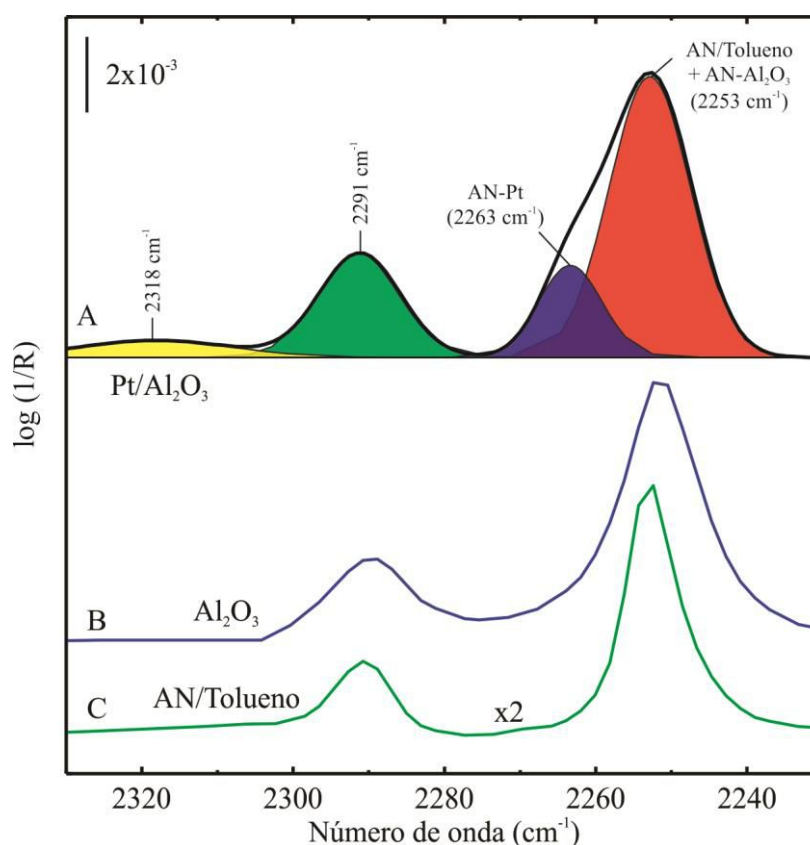
Durante los primeros segundos del ingreso de AN a la celda, se registró el incremento de señales a 3400 cm<sup>-1</sup> y 3180 cm<sup>-1</sup> (Figura 5.6 panel izquierdo), asignadas al estiramiento  $\nu(\text{OH})$  que pueden deberse a la adsorción de trazas de H<sub>2</sub>O sobre el soporte, o bien, a interacciones puente hidrógeno con oxidrilos de la superficie a través del N del AN [23]. Cabe señalar, que se tuvo especial cuidado en eliminar el agua presente en las soluciones mediante filtro

molecular, aunque no es posible asegurar la eliminación total de la misma. En experiencias de blanco (sin catalizador) no se observan señales atribuibles a agua en solución, aunque unas pocas ppm de H<sub>2</sub>O pueden ser adsorbidas por la alúmina ( $S_{BET} = 200 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Más adelante se discutirán los resultados de las experiencias adicionales utilizando D<sub>2</sub> en lugar de H<sub>2</sub> durante el tratamiento *in-situ* y la hidrogenación de AN.

Otras señales que incrementan su intensidad son aquellas en la región de estiramiento [ $\nu(\text{C-H}) = 3100\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ ], flexión [ $\delta(\text{C-H}) = 1500\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$ ] y balanceo (*rocking*) [ $\rho(\text{C-H}) = 1100\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ ] del grupo metilo del AN. Adicionalmente se realizaron experiencias de c-MES ( $\omega = 1,67 \text{ mHz}$ ;  $Q = 0,5 \text{ mL/min}$ ), cambiando entre la solución de AN y solvente puro, observando las mismas señales (espectros no mostrados).



**Figura 5.6:** Espectros seleccionados de ATR-FTIR durante la adsorción de AN (0,11 M) sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (0,5 mL/min; 333 K; 0-20 min).



**Figura 5.7:** Espectros ATR-FTIR de (A) AN sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (B) AN sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (C) AN (0,11 M). En (A) las curvas coloreadas son la deconvolución del espectro: rojo (2253 cm<sup>-1</sup>), azul (2263 cm<sup>-1</sup>), verde (2291 cm<sup>-1</sup>) y amarillo (2318 cm<sup>-1</sup>).

Durante el ingreso de AN en la celda se registró además el aumento progresivo de las señales características:  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  a 2253 cm<sup>-1</sup> y de combinación  $\nu(\text{C-C})+\delta(\text{C-H})$  a 2291 cm<sup>-1</sup> [18,19,24] (Figura 5.6 – panel central). Adicionalmente, se observó el surgimiento de un hombro a 2263 cm<sup>-1</sup> y una pequeña banda a 2318 cm<sup>-1</sup>, los cuales no se observaron cuando se realizó un experimento idéntico pero empleando el soporte puro Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura 5.7 se presenta la zona de 2400-2200 cm<sup>-1</sup> en mayor detalle con la deconvolución de las señales. Notar que, el espectro del AN en solución (espectro C) se ha multiplicado por 2 y los picos presentes en este espectro son más angostos que el espectro del AN sobre el soporte (espectro B). Cabe aclarar que la profundidad de penetración efectiva en la mezcla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y tolueno ( $n_{\text{ef}} = 1,65$ ) es 1,8 veces mayor que la profundidad de penetración en la solución de tolueno ( $n_{\text{Tol}} = 1,497$ ), lo que contribuye al aumento de las señales en el espectro B. Por lo tanto, el aumento de la intensidad de las señales, se debe en parte a la adsorción del AN sobre el soporte y al aumento del índice de refracción.

En la región de 2000-1200 cm<sup>-1</sup> se registra también el surgimiento de algunas señales durante la adsorción de AN (Figura 5.6 panel derecho). La señal a 1640 cm<sup>-1</sup>, fue asignada en algunos

trabajos al modo de estiramiento  $\nu(\text{C}=\text{N})$  de AN adsorbido en forma di- $\sigma$  sobre la superficie de Pt (ver Figura 5.2) [18,19,24,25,28,29]. Sin embargo, la posición de esta señal es idéntica a la banda  $\delta(\text{OH})$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , por lo cual la asignación de esta señal a especies con forma di- $\sigma$  sobre platino no puede ser corroborada. A  $1590\text{ cm}^{-1}$  se observa un pico de baja intensidad que puede asignarse a un modo de combinación del grupo metilo [30].

En estudios de adsorción de AN sobre Pt(111) utilizando técnicas de superficies como espectroscopia de pérdida de energía electrónica (EELS) se reportó una señal a  $2270\text{ cm}^{-1}$  que se asignó al estiramiento  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  del AN débilmente adsorbido sobre Pt en forma terminal [25,26]. En este sentido, Marinkovic et al. [24] estudiaron la quimisorción de AN en solución sobre electrodos de Pt(111) y Pt(100) utilizando espectroscopia FTIR de reflexión con modulación electroquímica, también conocida como espectroscopia FTIR normalizada interfacial (SNIFTIRS), observando señales a  $2273$  y  $2305\text{ cm}^{-1}$  para AN adsorbido sobre Pt(111); y a  $2285$  y  $2318\text{ cm}^{-1}$  para Pt(100). Por otra parte, Ortiz-Hernandez et al. [18,19] reportaron señales a  $2275$  y  $2310\text{ cm}^{-1}$  asignadas a AN adsorbido débilmente en forma terminal durante la adsorción de AN disuelto en hexano sobre Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Strunk et al. [27] estudiaron la adsorción de AN sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante espectroscopia de reflexión total interna por suma de frecuencias (*total internal reflection sum-frequency spectroscopy*) y determinaron que el AN se adsorbe débilmente sobre la alúmina en forma terminal con un ángulo de  $21 \pm 5^\circ$ , generando una señal IR en  $2249\text{ cm}^{-1}$ . Las asignaciones reportadas para especies AN adsorbidas se resumen en la Tabla 5.1.

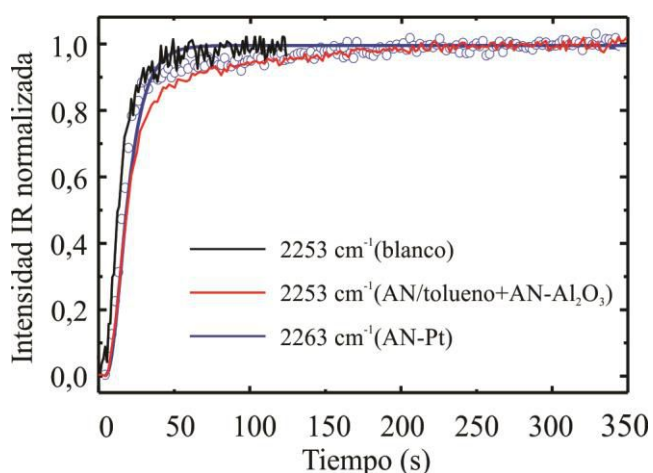
En base a la bibliografía consultada, es posible asignar la señal a  $2263\text{ cm}^{-1}$  al  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  y la señal a  $2318\text{ cm}^{-1}$  a la combinación  $\nu(\text{C}-\text{C}) + (\text{C}-\text{H})$  de AN adsorbido sobre Pt en forma terminal a través del par de electrones libre del átomo de N (Figura 5.2). Asimismo, las señales a  $2252$  y  $2291\text{ cm}^{-1}$  pueden ser asignadas a AN en solución y a AN débilmente adsorbido sobre el soporte. En la Figura 5.8 se presenta la evolución de estas señales durante la adsorción de AN.

Luego de estabilizadas las señales de AN, se procedió a barrer la celda con tolueno puro para estudiar la estabilidad de las especies adsorbidas. Durante la desorción todas las señales atribuidas a AN en solución y adsorbido disminuyen en el tiempo. Se debe notar que las señales atribuidas a especies adsorbidas sobre Pt y sobre alúmina, a  $2252$ ,  $2263$ ,  $2291$  y  $2318\text{ cm}^{-1}$  permanecen en los espectros hasta 5 minutos después de cambiar la solución de AN a tolueno para las experiencias con Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 5.9). Mientras que las señales a  $2252$  y  $2291\text{ cm}^{-1}$  de AN en solución en un el experimento blanco desaparecen en 50 s durante el barrido con solvente. Estos resultados corroboran las asignaciones realizadas.

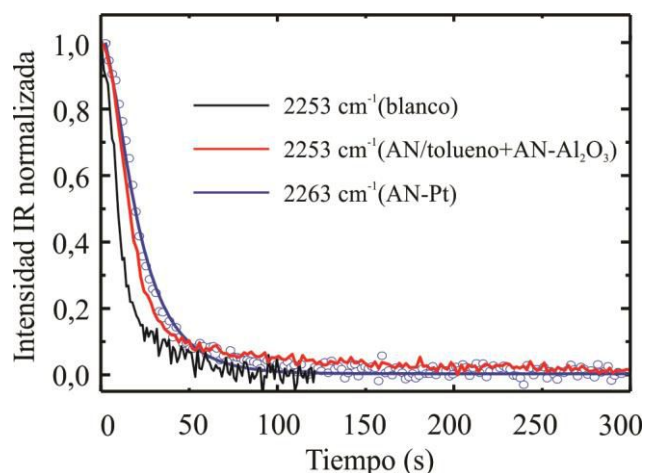


**Tabla 5.1:** Asignaciones de bandas IR para AN puro y adsorbido.

Especie	Sistema	$\nu(\text{O-H})$ ó $\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-H}) +$ $\delta(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\delta(\text{O-H})$ ó $\delta(\text{N-H})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\delta(\text{C-H})$	$r(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-C})$	Ref
AN-Pt	AN-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	~ 3400 3180	3063 3021 2913 2854	2293 2318	2253 2263	1640	¿1640?	1433 1400 1371	1037	919 928	*
AN- $\text{Al}_2\text{O}_3$	AN- $\text{Al}_2\text{O}_3$	~3510	3086 3035 2935 2879	2292	2253	1650	-	1430 1403 1371	1039	918	*
AN puro	AN (solución)	-	3060 3024 2922 2863	2290	2253	-	-	1433 1386 1371	1037	918	*
AN puro	AN-(solución) IR transmisión	-	3003 2945	2293	2253	-	-	1444 1375	1041	918	[24]
AN-Pt	0,1M TEAP/AN SNIFTIRS Pt(111) y Pt(100)	-	-	2290 2304	2253 2272	-	-	1375	1037	918 928	[24]
AN-Pt	0,1M $\text{NaClO}_4$ /AN SNIFTIRS Pt(111) y Pt(100)	-	-	2290 2318 step 2305 terr	2254 2285 step 2273 terr	-	-	-	1043	921 938 step 928 terr	[24]
AN-Pt	HREELS	3356	2983	-	2154	-	1643	1427	-	966	[26]
AN-Pt	EELS AN/Pt(111) multilayer	-	3010	-	2270	-	-	1430	1040	920	[25]
AN-Pt	EELS AN/Pt(111) monolayer	-	3005 2960	-	-	1615	-	1435 1375	1060 1035	950	[25]
AN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	SFS AN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	2250	-	-	-	-	-	[27]
AN/Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	Ortiz-Hernandez ATR-FTIR	-	-	2295 2310	2258 -	-	1641	-	-	-	[18]



**Figura 5.8:** Evolución temporal de las señales de AN-Pt (azul,  $2263\text{ cm}^{-1}$ ) y AN/tolueno+AN- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rojo,  $2263\text{ cm}^{-1}$ ) durante la adsorción de AN ( $0,11\text{ M}$ ) sobre el catalizador de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ( $0,5\text{ mL/min}$ ;  $333\text{ K}$ ;  $0-5\text{ min}$ ). La curva negra corresponde a la señal de AN a  $2253\text{ cm}^{-1}$  durante el cambio de tolueno a AN/tolueno sin catalizador.



**Figura 5.9:** Evolución temporal de las señales de AN-Pt (azul,  $2263\text{ cm}^{-1}$ ) y AN/tolueno+AN- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rojo,  $2253\text{ cm}^{-1}$ ) durante la desorción de AN ( $0,11\text{ M}$ ). ( $0,5\text{ mL/min}$ ;  $333\text{ K}$ ;  $0-5\text{ min}$ ). La curva negra corresponde a la señal de AN a  $2253\text{ cm}^{-1}$  durante el cambio de AN/tolueno a tolueno sin catalizador.

Con el objetivo de obtener las constantes cinéticas de adsorción y desorción de AN adsorbido sobre el Pt ( $2263\text{ cm}^{-1}$ ) se realizó un modelado de los datos obtenidos.

En la Figura 5.8 se observa que el cubrimiento de AN-Pt crece en paralelo, pero con un desfase, respecto al incremento de la concentración de AN. Una observación similar se puede realizar de la evolución del cubrimiento de AN durante la desorción. Por otro lado, como se discutió en el Capítulo 3 (ver Figura 3.17), la respuesta durante el experimento transitorio de la concentración del adsorbato (AN) indica la presencia o no de limitaciones difusionales. La evolución de la señal de AN/tolueno no se desvía de la evolución del experimento blanco, indicando que la adsorción se encuentra en control químico.

Debido a lo anterior, para el ajuste de los datos experimentales se utilizó el modelo completo de convección-difusión desarrollado en el Capítulo 3 con una cinética de adsorción tipo Langmuir para el AN (ecuación 3.11). En las Figuras 5.8 y 5.9 la curva azul representa el mejor ajuste de los resultados experimentales. Las constantes de adsorción y desorción obtenidas son  $k_{ad} = 0,65\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$  y  $k_d = 0,077\text{ s}^{-1}$ . A partir de estos datos se determinaron el número de Thiele ( $\phi = 1,3 \times 10^{-2}$ ) y la relación ( $\phi_{cl}^2/Sh = 4,5 \times 10^{-2}$ ), cuyos valores son menores a los límites establecidos en la sección 3.3.3.2 ( $\phi < 0,1$  y  $\phi_{cl}^2/Sh < 0,1$ ), lo cual corrobora que no existe limitación a la transferencia de masa durante estas mediciones.

### 5.3.2.2 Hidrogenación de acetonitrilo

Luego de investigar la adsorción y desorción de AN sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se continuó con el estudio de la reacción de hidrogenación. Previo al ingreso de la mezcla de reacción a la celda, esta se barrió con tolueno puro durante 30 minutos. Seguidamente, se cambió el flujo desde tolueno puro (0,5 mL/min) a solución de AN+H<sub>2</sub>/tolueno (0,5 mL/min) a 333 K. Se adquirieron continuamente espectros IR cada 2 s (5 scans) durante 63 minutos.

En la Figura 5.10 se muestran espectros seleccionados obtenidos durante la reacción, luego de la substracción de la señal del solvente tolueno. Para facilitar el análisis de los espectros, se presentan en figuras separadas por tramos temporales sucesivos entre 0 y 3800 s.

La Figura 5.10A muestra los espectros durante los primeros 100 s del ingreso de mezcla de reacción dentro de la celda de ATR. Se observa aquí el incremento de las señales de AN, tanto en fase líquida como las especies adsorbidas, con una evolución similar a la observada durante la adsorción en la sección anterior. Cabe recordar aquí que el cambio completo en la concentración de reactivos, en un experimento en blanco, se logra en ~45 s.

Entre 100 y 200 s (Figura 5.10B) se comienzan a observar cambios marcados en los espectros, particularmente la aparición e incremento de señales en la región del estiramiento  $\nu(\text{N-H})$  a 3180 cm<sup>-1</sup>, y estiramiento  $\nu(\text{C-H})$  entre 3000 y 2700 cm<sup>-1</sup>, como así también la aparición de señales a 1660 y 1580 cm<sup>-1</sup>, y el incremento en las intensidades de los picos a 1433, 1400 y 1371 cm<sup>-1</sup>. Además, se comienza a registrar el consumo de la banda a 3626 cm<sup>-1</sup> correspondiente a grupos OH en la superficie del soporte.

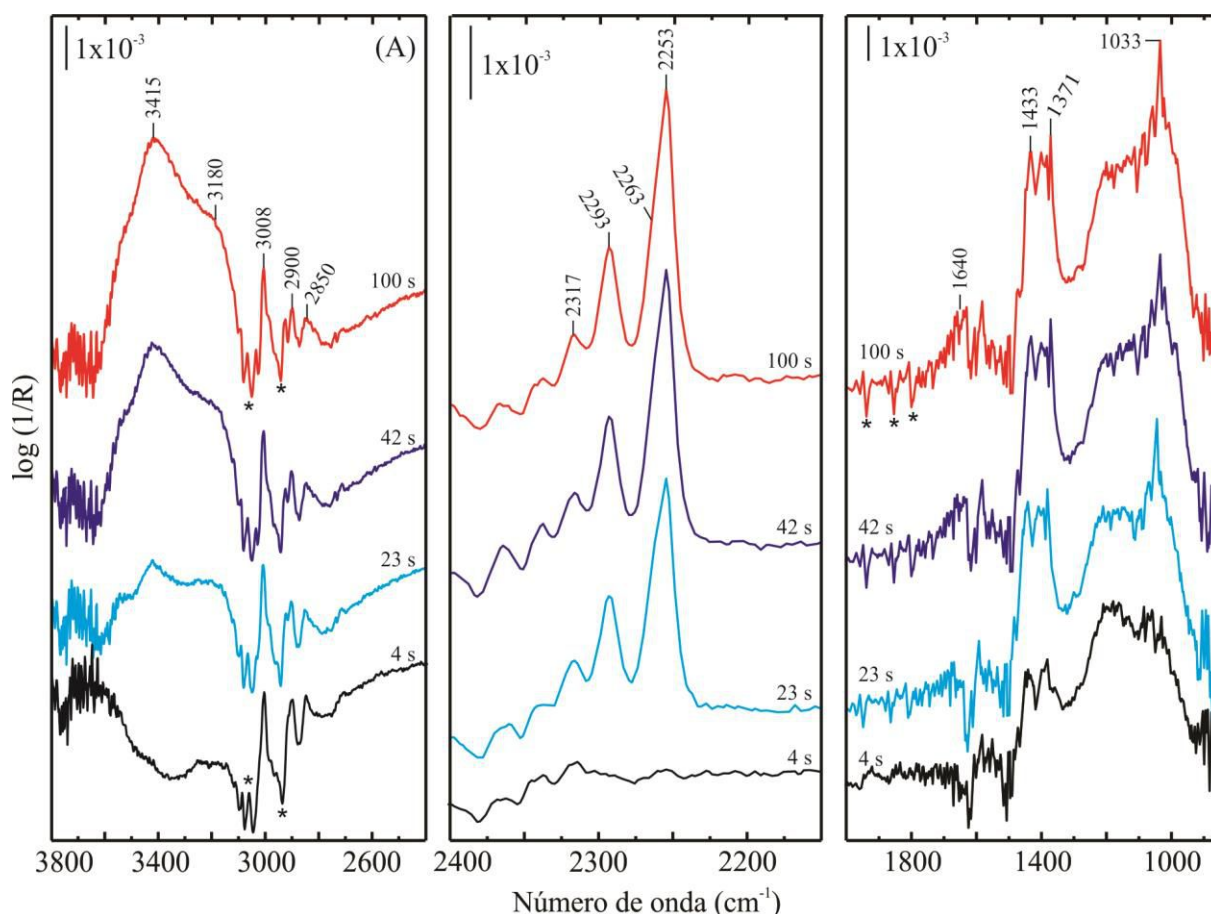
En la Figura 5.10C se muestran los espectros entre 250 y 600 s. En la región de mayores frecuencias se observa un incremento muy marcado en las intensidades de las bandas cercanas a 3000 cm<sup>-1</sup>, pasando de pequeños picos agudos y bien definidos como se observara en la Figura 5.10B a bandas muy intensas y anchas (notar el cambio de escala de intensidad en esta región del espectro). A 600 s las bandas que dominan esta región espectral están centradas a 3130, 3005 y 2920 cm<sup>-1</sup>, con un par de picos menores a 2580 y 2480 cm<sup>-1</sup>. La señal a 3415 cm<sup>-1</sup> mantiene constante su intensidad, mientras que se profundiza el consumo de la banda de  $\nu(\text{O-H})$  del soporte a ca. 3620 cm<sup>-1</sup>. La región de baja frecuencia también sufre cambios marcados en este período de tiempo. Se registra el incremento de las señales solapadas entre 1450 y 1350 cm<sup>-1</sup> y el crecimiento de un pico agudo a 1400 cm<sup>-1</sup>. Además surgen un par de bandas solapadas cerca de 1200 cm<sup>-1</sup>.

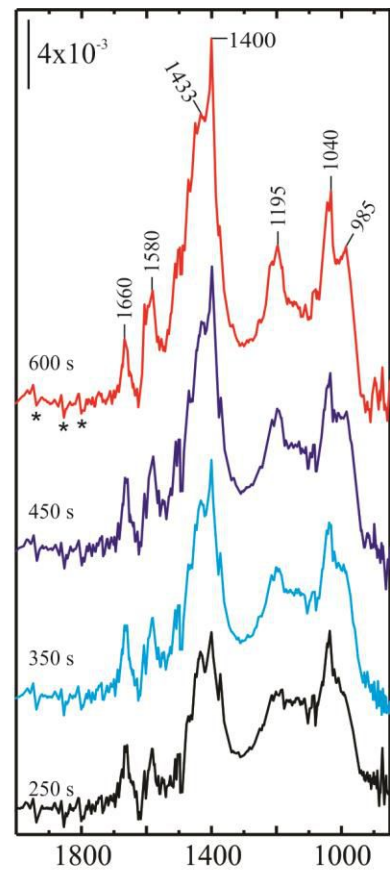
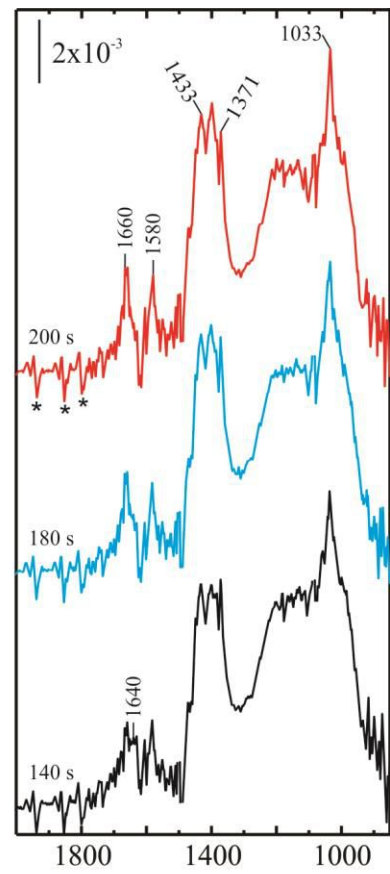
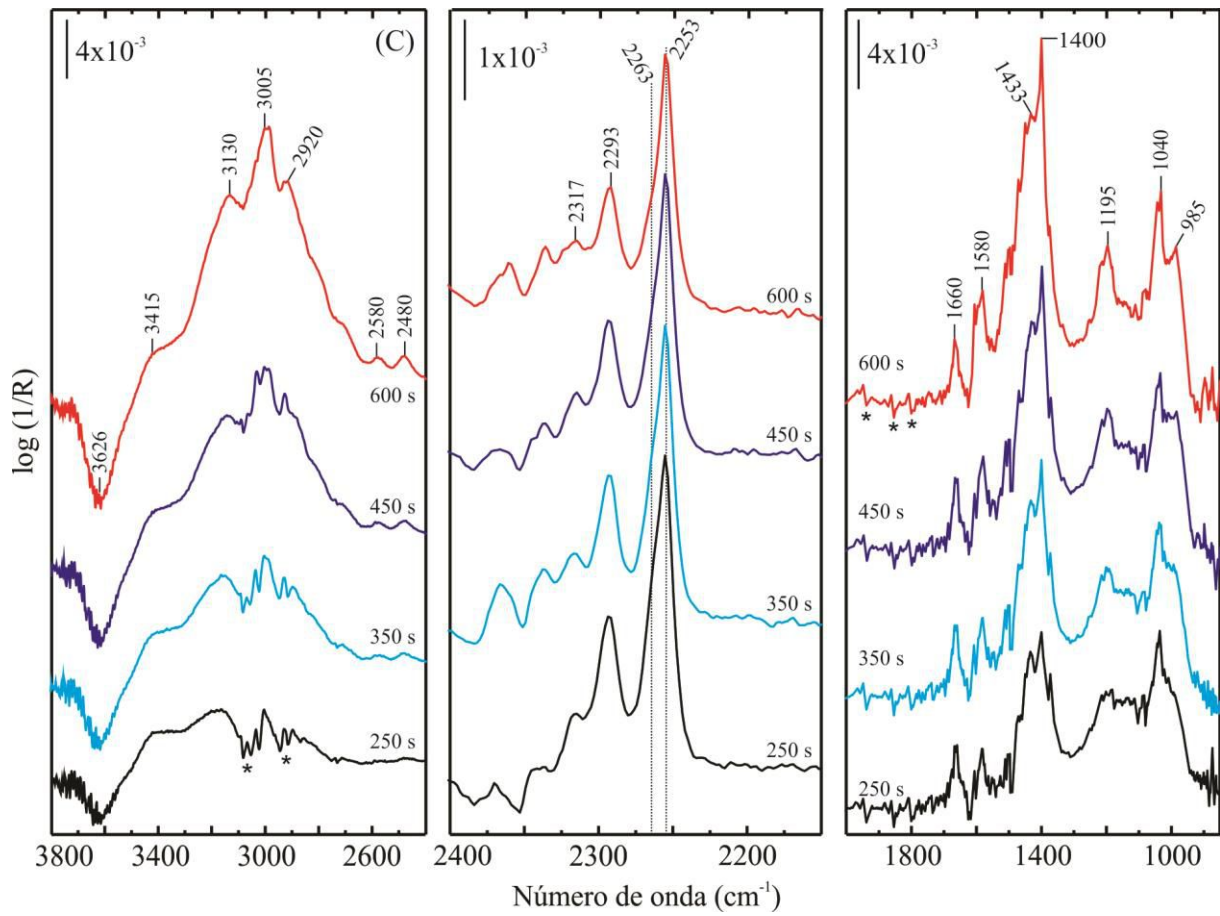
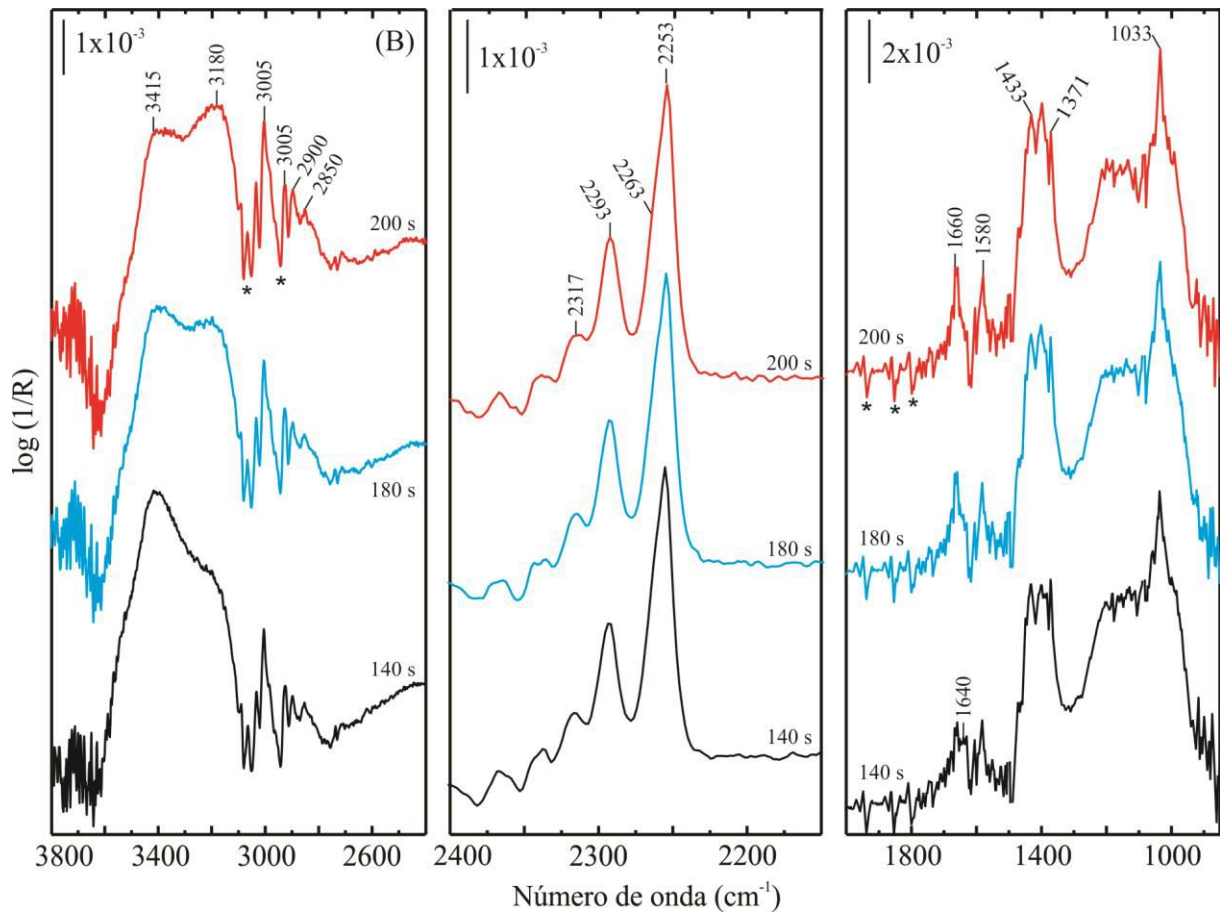
Luego de los 600 s (Figura 5.10D y E) las bandas entre 3300 y 2700 cm<sup>-1</sup> incrementan aún más su intensidad, y aumentan su complejidad con el surgimiento de nuevos picos a 3048,

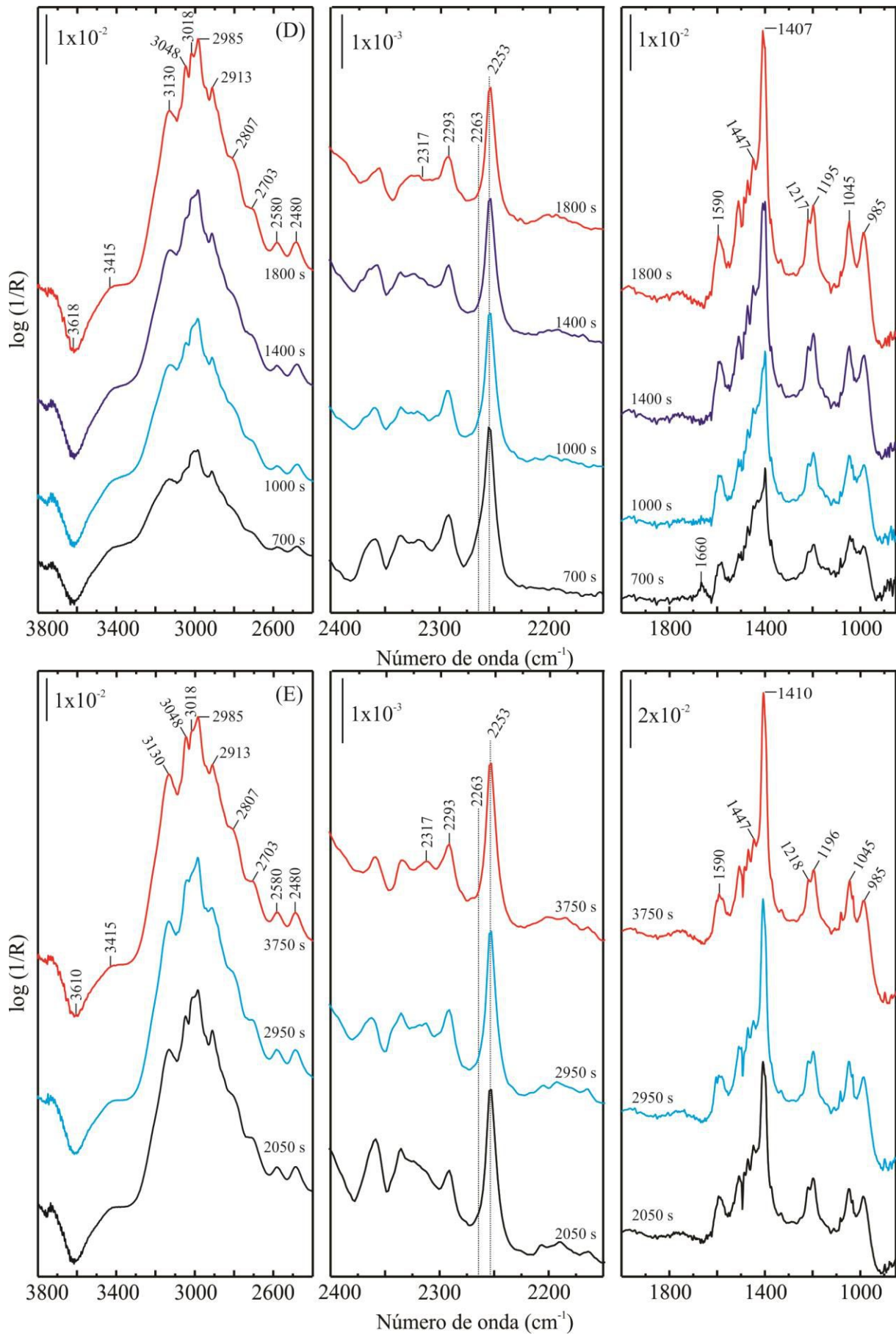
3018, 2807 y  $2703\text{ cm}^{-1}$ . La señal negativa a ca.  $3620\text{ cm}^{-1}$  se desplaza a menores longitudes de onda, mientras que la señal en  $3415\text{ cm}^{-1}$  disminuye su intensidad. En la región entre  $1600$  y  $900\text{ cm}^{-1}$ , las señales a  $1590$ ,  $1218$ ,  $1196$ ,  $1045$  y  $985\text{ cm}^{-1}$  aumentan su intensidad. Particularmente la señal aguda a  $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$  comienza a dominar esta zona del espectro.

Desde los  $600\text{ s}$  la banda a  $1660\text{ cm}^{-1}$  disminuye rápidamente su intensidad hasta desaparecer cerca de los  $1100\text{ s}$ . Esta banda presenta un comportamiento transitorio, incrementando su intensidad desde los  $100\text{ s}$  hasta llegar a un máximo a  $\sim 500\text{ s}$ , para finalmente decaer (ver Figuras 5.10 y 5.12). Por otra parte, es interesante notar que la señal característica del AN adsorbido sobre Pt ( $2263\text{ cm}^{-1}$ ) decae marcadamente en esta región temporal, hasta desaparecer a aproximadamente  $1100\text{ s}$ .

En el tramo final del experimento, Figura 5.10E, prácticamente no se observan cambios en los espectros, indicando que se llegó a un estado estacionario.







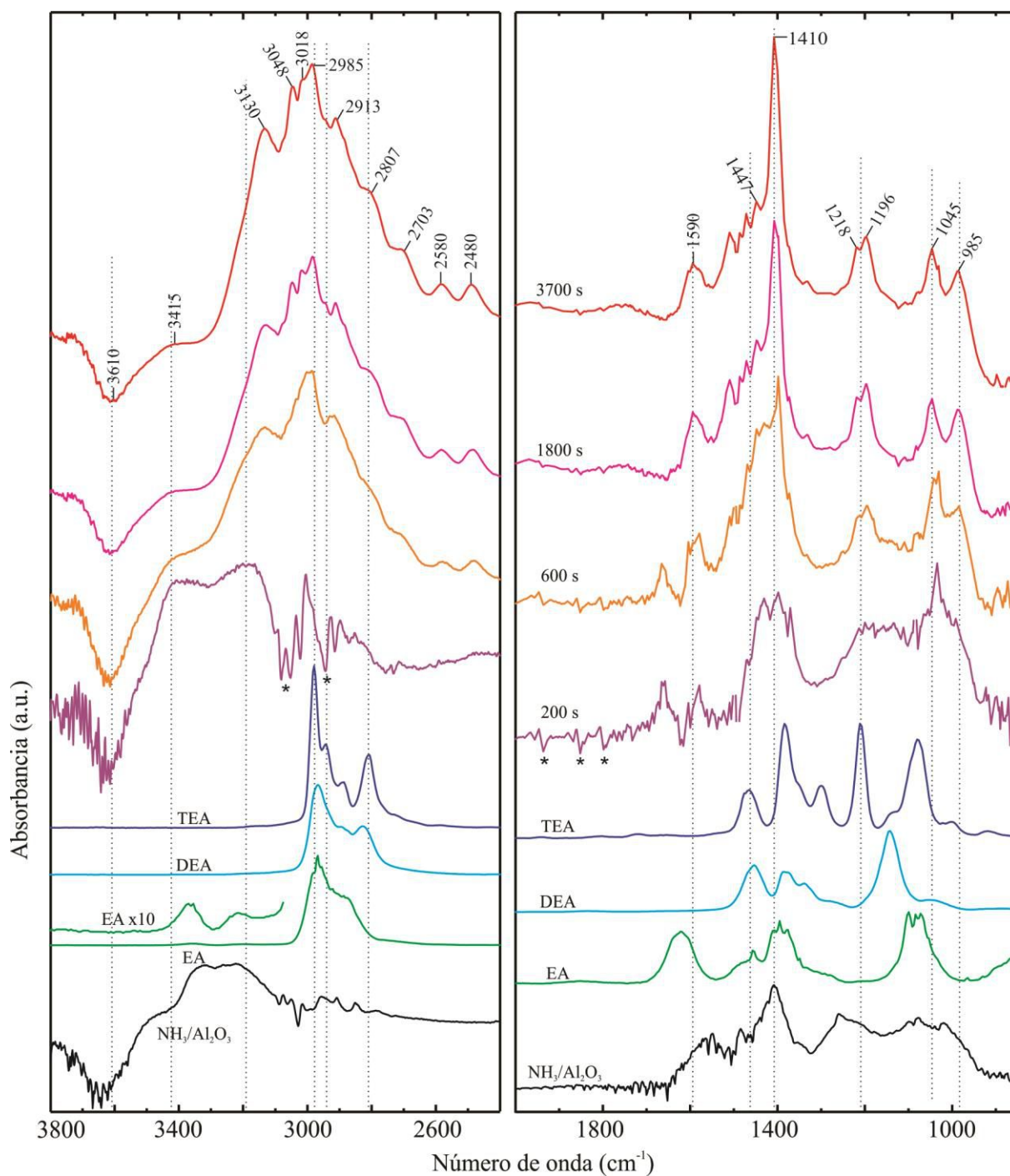
**Figura 5.10:** Espectros de ATR obtenidos luego del cambio de flujo desde tolueno puro a AN+H<sub>2</sub>/tolueno: AN (110 mM), H<sub>2</sub>  $\approx$  4mM; 0,5 mL/min; 333 K (A) 0-100 s, (B) 100-200 s, (C) 200-600 s, (D) 600-1800 s, (E) 1800-3800 s.

Como se muestra en la figura anterior, los espectros colectados durante la reacción entre AN e  $H_2$  sobre el catalizador de  $Pt/Al_2O_3$  poseen una gran complejidad y para su correcta interpretación y asignación de bandas, es necesario realizar un análisis comparativo con sistemas de referencia. Más aún resulta de interés para los objetivos de este Capítulo, identificar señales características de especies, a partir de las cuales se pueda seguir la evolución temporal de las mismas.

En primer lugar, la región de las señales características del AN, entre  $2400$  y  $2200\text{ cm}^{-1}$ , no se ve afectada por la aparición de nuevas señales producto del avance de la reacción. Por lo tanto, el seguimiento de su evolución temporal se puede realizar por deconvolución de las bandas como en la sección anterior.

Para identificar las señales provenientes de productos de la reacción, en la Figura 5.11 se grafican en forma comparativa los espectros de las sustancias puras disueltas en  $CCl_4$ : EA, DEA, TEA [31] y amoníaco adsorbido sobre alúmina. Este último espectro se adquirió en una experiencia complementaria fluyendo tolueno saturado con una solución amoniacal sobre un film de  $Al_2O_3$  dentro de la celda de ATR.

En la Tabla 5.2 se resumen las principales características espectrales de los productos de la reacción [30-32]. Como puede observarse en los espectros de las sustancias puras, la zona de estiramientos y combinaciones de los grupos metilo ( $CH_3$ ), entre  $3000$ - $2700\text{ cm}^{-1}$ , se encuentran altamente superpuestas por lo cual resulta de poco interés para obtener información cuantitativa de las especies individuales. El grupo amina ( $NH_x$ ) presenta modos de característicos de vibración del enlace N-H. Los modos de estiramiento  $\nu(NH)$  se encuentran en la zona de  $3200$ - $3000\text{ cm}^{-1}$ . Además, debido a la naturaleza básica de este grupo, pueden presentarse especies protonadas por adsorción sobre sitios ácidos de Brønsted superficiales (OH), que dan lugar a modos de vibración adicionales a los de las especies puras como se discutirá más adelante. Los modos de vibración de deformación del grupo amina,  $\delta(NH)$  se encuentran en la región de  $1630$ - $1400\text{ cm}^{-1}$ . La adsorción superficial de estos grupos puede generar cambios importantes en la posición de esta banda [33,34]. En la zona de  $1400$ - $1200\text{ cm}^{-1}$  se pueden observar las bandas características provenientes de los modos de deformación de los grupos metilo,  $\delta(CH)$ . Finalmente en la zona de  $1300$ - $1000\text{ cm}^{-1}$  se hallan los modos de estiramiento C-N [ $\nu(C-N)$ ].



**Figura 5.11:** Comparación de los espectros de productos de reacción puros EA, DEA, TEA y solución amoniacal en tolueno sobre un film de alúmina, con espectros a tiempos seleccionados durante la reacción.



**Tabla 5.2:** Bandas IR y asignaciones de modos vibracionales de especies amoníaco, etilamina, dietilamina y trietilamina.\*

Compuesto	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
NH <sub>3</sub>	3300, 3130, 3050	$\nu(\text{N-H}) \text{NH}_4^+$
	1620	NH <sub>3</sub> sobre sitios Lewis
	1400	$\delta(\text{N-H}) \text{NH}_4^+$
EA	3300-3100	$\nu(\text{N-H}) \text{NH}_3^+$
	3000, 2890	$\nu(\text{C-H}) \text{CH}_3$
	2800, 2700, 2580, 2480	sobretonos/bandas de combinación
	1600, 1550, 1490	$\delta(\text{N-H}) \text{NH}_3^+$
	1470 (hombro)	$\delta(\text{C-H}) \text{CH}_2$
	1050	$\nu(\text{C-N})$
DEA	3190	$\nu(\text{N-H}) \text{NH}_2^+$
	2985, 2950	$\nu(\text{C-H})$
	2912, 2846	$\nu(\text{C-H})$
	1600	$\delta(\text{N-H}) \text{NH}_2^+$
	1470	$\delta(\text{C-H}) \text{CH}_2$
	1450, 1390	$\delta_s(\text{C-H}) + \delta_{as}(\text{C-H}) \text{CH}_3$
	1190	$\nu(\text{C-N})$
TEA	3170, 3052	$\nu(\text{N-H}) \text{NH}^+$
	2985, 2950, 2890	$\nu(\text{C-H})$
	2810, 2750, 2700	sobretonos/bandas de combinación
	1470	$\delta(\text{C-H}) \text{CH}_2$
	1460, 1393	$\delta_s(\text{C-H}) + \delta_{as}(\text{C-H}) \text{CH}_3$
	1220	$\nu(\text{C-N})$

\*En base a las referencias [30-32]

Sobre la base de la comparación de estos espectros se seleccionaron bandas características de cada especie, tratando de que se encuentren poco solapadas con otras señales, con el fin de poder seguir su evolución temporal durante la reacción.

De esta forma, la banda a 1580 cm<sup>-1</sup> puede asignarse al modo de flexión [ $\delta(\text{NH})$ ] de la EA. Esta señal está desplazada hacia menores números de onda con respecto a la posición de la banda para la amina libre (1610 cm<sup>-1</sup>). Resultados similares fueron reportados en estudios de FTIR de la adsorción de EA sobre Cu/Montmorillonite y mordenita [33,34].

Asimismo, en estudios de adsorción de EA sobre zeolitas [35] y sobre Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> [36] se reportaron señales a 2520 y 2415 cm<sup>-1</sup> asignadas a especies etilamonio (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) adsorbido sobre la superficie. Debido a la presencia de señales en 2580 y 2480 cm<sup>-1</sup> (ver

Figuras 5.10 y 5.12) y al consumo progresivo de la banda a  $3600\text{ cm}^{-1}$  de grupos OH en la superficie de la alumina, se asigna la banda a  $1580\text{ cm}^{-1}$  a especies etilamonio,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ , adsorbido sobre sitios ácidos del soporte.

La identificación individual de los productos DEA y TEA no resulta fácil debido al alto solapamiento de bandas entre ambas especies tanto en la región de estiramiento CH como en la zona de deflexión CH. A su vez, en la zona de estiramiento C-N se registraron dos bandas parcialmente solapas a  $1218$  y  $1196\text{ cm}^{-1}$  que coinciden con las bandas esperadas para DEA y TEA (ver Figura 5.11). Debido a que ambas señales presentaron una evolución temporal similar, no pudo determinarse a qué especie corresponde cada una y se empleó el área integrada de ambas señales para caracterizar la evolución de estos productos de reacción.

Como se determinó en la medida de actividad catalítica (Figura 5.5), el catalizador de platino soportado presenta una alta selectividad a amina terciaria y secundaria, es decir productos de condensación que generan la pérdida de amoníaco como subproducto.

El amoníaco generado puede adsorberse sobre sitios Lewis, presentando una señal de deformación NH característica a  $1620\text{ cm}^{-1}$ . También puede adsorberse sobre sitios Brønsted produciendo la especie protonada, amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), con una banda de deformación NH muy intensa y angosta cercana a  $1400\text{ cm}^{-1}$  y un estiramiento NH a  $3130\text{ cm}^{-1}$  (Tabla 5.2).

Peri et al. [37,38] estudiaron la adsorción de  $\text{NH}_3$  en fase gas sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y observaron señales asignadas a amoníaco sobre sitios Lewis a  $3400$ ,  $3355$  y  $1620\text{ cm}^{-1}$ , y grupos amonio – adsorción sobre sitios Brønsted- a  $3200\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  y en  $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ . Estudios de la adsorción de  $\text{NH}_3$  sobre sílica-alúminas y zeolitas [39,40] mostraron la formación de señales a  $3028$  y  $1410\text{ cm}^{-1}$  asignadas al ion  $\text{NH}_4^+$  superficial.

En los espectros de la Figura 5.10, se observa claramente el crecimiento de señales a  $3050$  y  $1410\text{ cm}^{-1}$ , las cuales pueden ser asignadas a  $\text{NH}_4^+$  adsorbido sobre la superficie de la alumina. Al mismo tiempo se registra el decrecimiento (banda negativa) de la señal a  $3626\text{ cm}^{-1}$  proveniente de grupos OH en la superficie del soporte. En la literatura se han asignado señales a  $3668\text{ cm}^{-1}$  a grupos OH que están unidos a 3 cationes  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación octaédrica, siendo considerados dichos grupos como los OH más ácidos de la alúmina [41,42]. Debido a que los protones de estos grupos son difícilmente intercambiados por otros cationes [43], estos hidroxilos representan la mayor fuente de sitios ácidos de Brønsted de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y son capaces de protonar las moléculas de  $\text{NH}_3$ , formando iones amonio ( $\text{NH}_4^+$ ).

Sobre la base de estas observaciones es posible asignar la señal aguada e intensa a  $1410\text{ cm}^{-1}$  a la formación de especies amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) durante la reacción. Esta señal se utilizó para

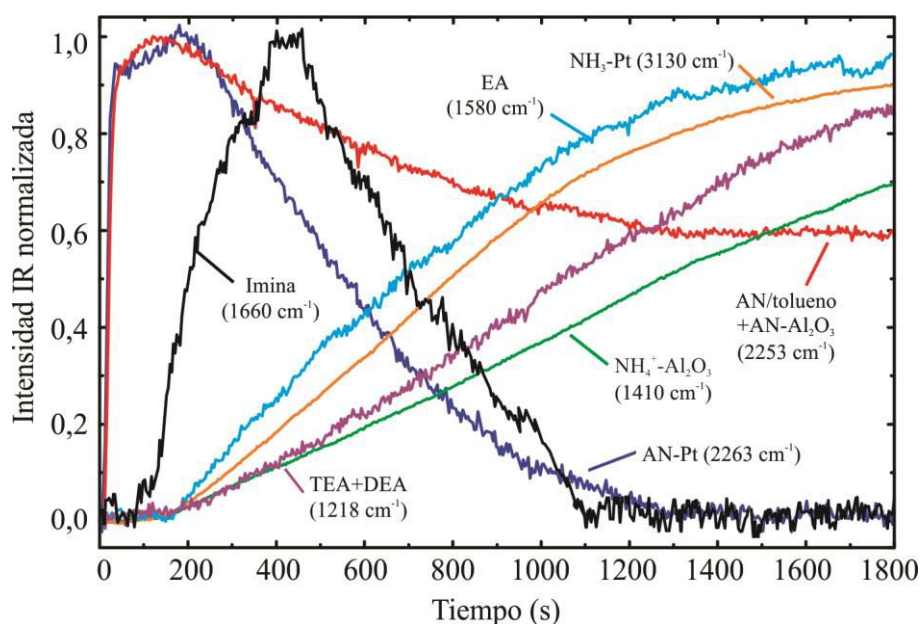
seguir la evolución de este producto. Asimismo no es posible descartar por el momento la presencia de especies amonio adsorbido sobre sitios Lewis cuyas señales –usualmente menos intensas que las de amonio- pudieran estar superpuestas con bandas de otras especies.

Por otra parte, el amoníaco también puede adsorberse sobre sitios metálicos. Sexton et al. [44] estudiaron la adsorción de  $\text{NH}_3$  sobre Pt por medio de EELS en combinación con TDS (*Thermal Desorption Spectroscopy*). Los autores determinaron que el  $\text{NH}_3$  se adsorbe en forma molecular (no disociativa) y, para un cubrimiento mayor que 0,4, observaron señales en 3320, 3150, 1630 y 1190  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a  $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ ,  $\delta_{\text{as}}(\text{HNN})$ ,  $\delta_{\text{s}}(\text{HNN})$ , respectivamente. Estas señales se observan desplazadas a 3340, 3240, 1600 y 1140  $\text{cm}^{-1}$  para un cubrimiento menor a 0,4. Los autores atribuyen este resultado a que el  $\text{NH}_3$  se adsorbe de dos formas moleculares diferentes para diferentes cubrimientos. En un trabajo reciente, Wallin et al. [45] estudiaron la adsorción de  $\text{NH}_3$  sobre Pt/SiO<sub>2</sub> mediante experimentos de DRIFT y realizaron cálculos de estructura electrónica utilizando DFT de la adsorción de  $\text{NH}_3$  sobre Pt<sub>4</sub> y Pt(111). Los resultados teóricos obtenidos coinciden para los modos de deformación del  $\text{NH}_3$ , mientras que las frecuencias calculadas para los modos de estiramiento discrepan en  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  en relación a los resultados alcanzados por Sexton et al. [44]. Comparando las bandas reportadas en bibliografía con las observadas en los espectros de la Figura 5.10, se pueden asignar las señales en 3130 y 1190  $\text{cm}^{-1}$  al  $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$  y  $\delta_{\text{s}}(\text{HNN})$  de  $\text{NH}_3$  adsorbido sobre el Pt. Cabe destacar, que la señal a 1190  $\text{cm}^{-1}$  puede estar solapada con el estiramiento C-N asignado a especies DEA y TEA.

Finalmente, resta asignar la señal a 1660  $\text{cm}^{-1}$  la cual, como ya se indicó, presenta un comportamiento transitorio. Por un lado, señales en esta región han sido asignadas al modo de estiramiento  $\nu(\text{C}=\text{N})$  de AN adsorbido en forma di- $\sigma$  sobre la superficie de Pt [18,19,24,25,28,29]. Sin embargo, esta señal no fue observada durante las experiencias de adsorción de AN (sin H<sub>2</sub>), por lo que se puede asignar al estiramiento  $\nu(\text{C}=\text{N})$  del intermediario imina,  $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{NH}$ , adsorbido sobre sitios superficiales.

En la Figura 5.12 se muestra la evolución de las señales seleccionadas, normalizadas respecto a la mayor intensidad alcanzada. La señal de AN en fase líquida y adsorbido sobre el soporte 2253  $\text{cm}^{-1}$  se mantiene constante hasta los  $\sim 300$  s y luego decae apreciablemente, hasta un valor del 60% de su valor máximo. Como se mencionó anteriormente, se observa que el AN adsorbido sobre el Pt (2263  $\text{cm}^{-1}$ ) alcanza rápidamente un máximo durante el proceso de adsorción y luego cae lentamente hasta desaparecer completamente. La señal en 1660  $\text{cm}^{-1}$ , asignada al intermediario imina parcialmente hidrogenado, crece hasta alcanzar un máximo en  $\sim 500$  s y luego decae lentamente. Finalmente es posible seguir la acumulación de los

productos de reacción EA ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ), DEA+TEA ( $1218\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{NH}_3\text{-Pt}$  ( $3130\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{NH}_4^+$  ( $1410\text{ cm}^{-1}$ ).

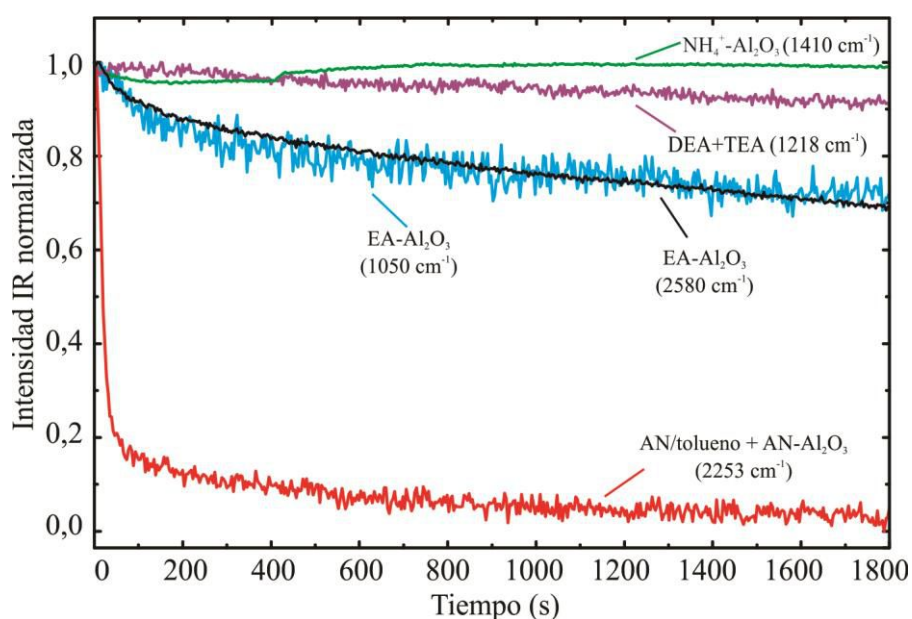


**Figura 5.12:** Evolución de la intensidad de las señales IR normalizadas, durante la hidrogenación de AN (0,11 M) ( $[\text{H}_2] \approx 5\text{ mM}$ ; 0,5 mL/min; 333 K; 0-30 min). Las curvas corresponden a: AN-Pt ( $2262\text{ cm}^{-1}$ ), AN-OH + AN/tolueno ( $2252\text{ cm}^{-1}$ ), Imina-Pt ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ), EA-OH ( $1050\text{ cm}^{-1}$ ), TEA-Pt ( $1218\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{NH}_4^+\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $1410\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\nu(\text{NH})$  ( $3050\text{ cm}^{-1}$ ).

La observación de la eliminación completa de la señal IR del AN adsorbido sobre Pt lleva a pensar que el catalizador se está desactivando de forma irreversible durante la reacción por adsorción fuerte de productos. Con el fin de determinar si los productos de reacción son desorbidos, luego de llegar al estado estacionario, se cambió el flujo de reactivos a tolueno puro (0,5 mL/min). En la Figura 5.13 se muestra la intensidad de las señales seleccionadas durante el barrido de la celda. Las señales conjuntas de AN en solución y adsorbido sobre el soporte caen rápidamente hasta alcanzar un 10% de su valor inicial en 100 s, y luego lo hacen más lentamente, al igual que en las experiencias de adsorción y desorción de AN. Por el contrario, las señales asignadas a productos de la reacción permanecen constantes o caen lentamente. En particular las señales asignadas a DEA+TEA caen muy lentamente, disminuyendo solo un 10% en 30 minutos. Las señales a  $2580$ ,  $2480$ ,  $1590$  y  $1050\text{ cm}^{-1}$  asignadas a la especie etilamonio ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ ) adsorbido sobre la superficie caen lentamente hasta alcanzar un 70% de su valor original en 30 minutos. Las bandas asignadas a  $\text{NH}_4^+$  y a  $\text{NH}_3$  adsorbido sobre el soporte y sobre Pt, permanecen estáticas y no se ven afectadas. Seguidamente se cambió el flujo de tolueno a  $\text{H}_2/\text{tolueno}$  y no se observaron

cambios apreciables en los espectros. Estos resultados indican que la adsorción fuerte de productos sobre los sitios activos estaría envenenando el catalizador.

Finalmente es importante remarcar que se realizó una serie de experiencias de c-MES realizado cambios de mezcla de reacción  $H_2+AN$ /tolueno a  $H_2$ /tolueno ( $\omega = 1,67$  mHz;  $Q = 0,5$  mL/min). Durante estas mediciones no se observaron cambios en las bandas asignadas a productos de reacción y tampoco se detectó la señal en  $2263\text{ cm}^{-1}$  asignada a AN adsorbido sobre Pt, corroborando que los sitios se encuentran "envenenados".



**Figura 5.13:** Evolución de la intensidad de las señales IR normalizadas, durante la desorción de productos (luego de cambiar de mezcla de reacción a tolueno puro). (0,5 mL/min; 333 K; 0-65 min) Las curvas corresponden a: AN-OH + AN/tolueno ( $2252\text{ cm}^{-1}$ ), EA-OH ( $2579$  y  $1050\text{ cm}^{-1}$ ), TEA-Pt ( $1218\text{ cm}^{-1}$ ) y  $NH_4^+$ -OH ( $1410\text{ cm}^{-1}$ ).

Los resultados alcanzados sugieren que el AN se adsorbe en forma lineal y reacciona con dos átomos de H para dar la imina en la superficie del Pt. Posteriormente, la imina reacciona con 2H dando lugar a la formación de la EA, la cual puede reaccionar con la imina por reacciones de condensación produciendo DEA y amoníaco. Asimismo, la EA puede re-adsorberse en sitios ácidos del soporte, o bien, migrar desde el Pt hacia el soporte consumiendo sitios ácidos del último. Por último, la acumulación de DEA, TEA y  $NH_3$  sobre el Pt serían la causa de la desactivación del catalizador.

### 5.3.2.3 Reacción de acetonitrilo con D<sub>2</sub> sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Con el objetivo de obtener información complementaria sobre el mecanismo de hidrogenación de AN, se realizaron experiencias similares a las detalladas en la sección anterior pero utilizando D<sub>2</sub> en lugar de H<sub>2</sub>.

En la Figura 5.14 se muestran espectros seleccionados obtenidos luego del cambio de flujo de tolueno a AN+D<sub>2</sub>/tolueno (0,5 mL/min) a 333 K. Se adquirieron continuamente espectros IR cada 2 s (5 scans) durante 60 minutos. A los espectros presentados se les ha sustraído las señales del solvente tolueno.

Durante los primeros 100 s (Figura 5.14) de haber cambiado de tolueno a la mezcla de reactivos se observa el crecimiento de las señales ya asignadas a AN, tanto en fase líquida como adsorbido sobre el soporte y el platino. Nuevamente es posible distinguir una disminución paulatina de los picos característicos del AN adsorbido tanto en el soporte como en el metal (2292 y 2253/63 cm<sup>-1</sup>) debido al aumento del cubrimiento superficial con productos de la reacción.

Se registra también el decrecimiento de la banda a 3675 cm<sup>-1</sup> correspondiente a grupos OH superficiales y el incremento temporario, tal como se describiera en la sección anterior de una banda ancha centrada a 3400 cm<sup>-1</sup>. Entre 100 y 300 s comienza a crecer una banda ancha centrada a 2540 cm<sup>-1</sup> y la disminución de la señal en ~3400 cm<sup>-1</sup> debido al intercambio isotópico de H/D de los oxidrilos de la superficie de la alúmina. Simultáneamente se registra el decrecimiento de la banda a 1640 cm<sup>-1</sup> correspondiente al modo de flexión de los grupos OH [ $\delta(\text{OH})$ ] y el crecimiento de la señal correspondiente a OD a 1210 cm<sup>-1</sup>. Esto fue corroborado mediante un experimento complementario en el cual se hizo pasar D<sub>2</sub>/tolueno sobre este mismo catalizador (ver Figura 5.15). Notar que el incremento de la señal negativa a 1640 cm<sup>-1</sup> dificulta la observación de la banda del grupo imina como se discutirá luego.

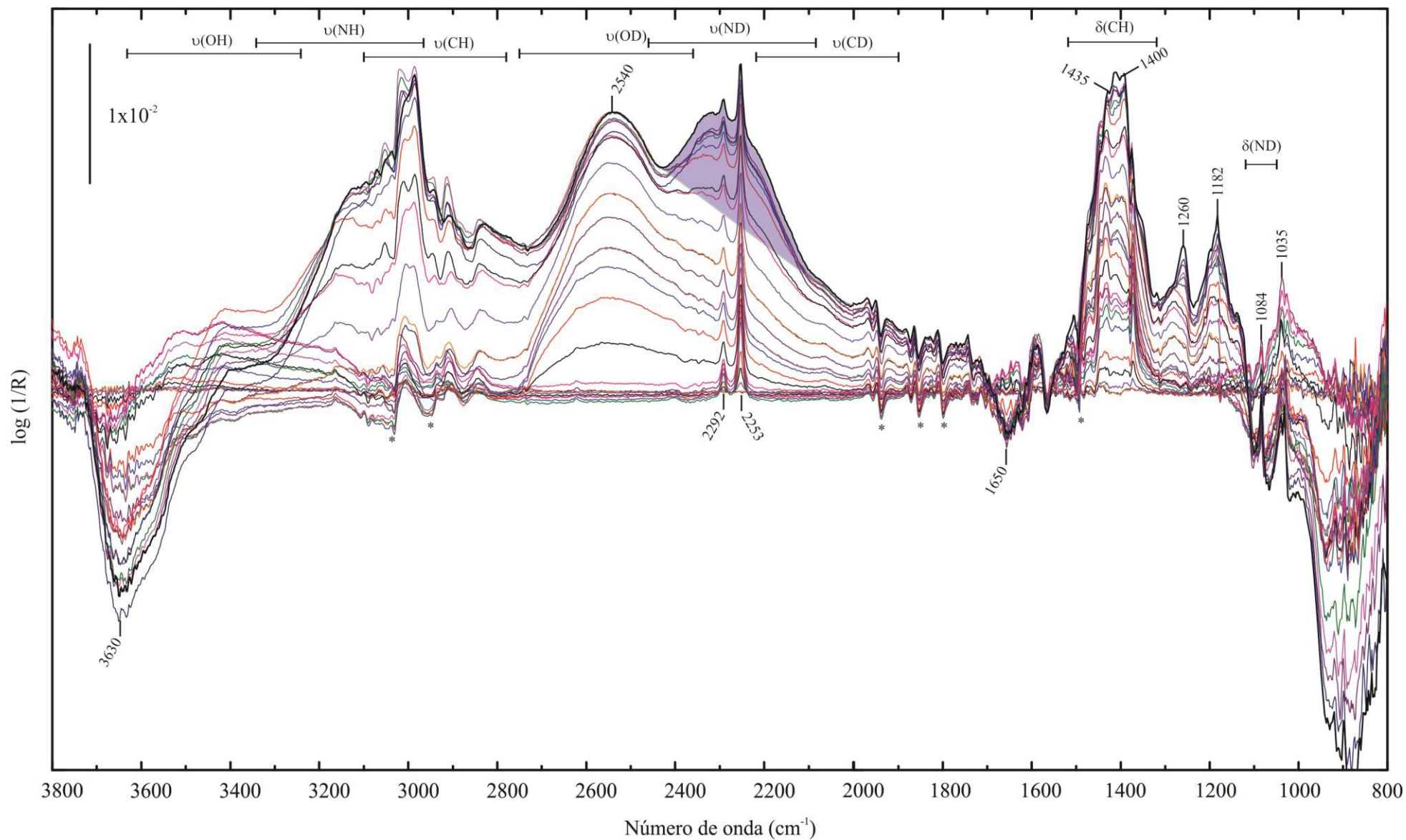
Sobre la base del mecanismo propuesto en la Figura 5.1 los productos deuterados de reacción deberían ser: EA(D) (CH<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>ND<sub>2</sub>), DEA(D) [(CH<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ND], TEA(D) [(CH<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N], amoníaco (ND<sub>3</sub>), y ion amonio (ND<sub>4</sub><sup>+</sup>). Algunos productos con H también están presentes debido a la adsorción sobre grupos OH de la superficie del soporte no intercambiados. Podemos recordar aquí que los grupo metilo terminales (-CH<sub>3</sub>) poseen señales características en la regiones de  $\nu(\text{CH}) = 2962, 2872 \text{ cm}^{-1}$  y  $\delta(\text{CH}_3) = 1450 \text{ cm}^{-1}$  [30]. Si ocurre intercambio isotópico de estos grupos, estas señales se desplazan con un factor de 1/1,36 a valores aproximados de 2178, 2110 y 1066 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. En estos resultados no se registraron señales en estas regiones.

Como se indicó anteriormente la adición de D durante la deuteración del enlace  $C\equiv N$  debe producir un grupo metileno ( $-CD_2-$ ). Los grupos metileno, ( $-CH_2-$ ), poseen frecuencias características en la regiones de  $\nu(CH_2) = 2930, 2850\text{ cm}^{-1}$ , y  $\delta(CH_2) = 1460\text{ cm}^{-1}$ , que en el caso de estar deuterados se desplazan a las regiones de 2150, 2095 y  $1075\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [30].

Desde aproximadamente 150 s se observa el crecimiento simultáneo de bandas en la región de  $3000-2900\text{ cm}^{-1}$  y  $1500-1300\text{ cm}^{-1}$  correspondiente los modos de estiramiento y deformación de los grupos  $CH_3$ , debido a la acumulación de productos adsorbidos. Simultáneamente se registró el crecimiento de bandas a  $1270$  y  $1190\text{ cm}^{-1}$ . La última señal corresponde al modo de estiramiento C-N [ $\nu(C-N)$ ] de los productos DEA(D) y TEA(D) sin poder diferenciar entre ambos. La señal a  $1270\text{ cm}^{-1}$  se asigna, sobre la base de su evolución temporal, a especies EA(D) aunque por el momento no es posible asignar el modo exacto de vibración.

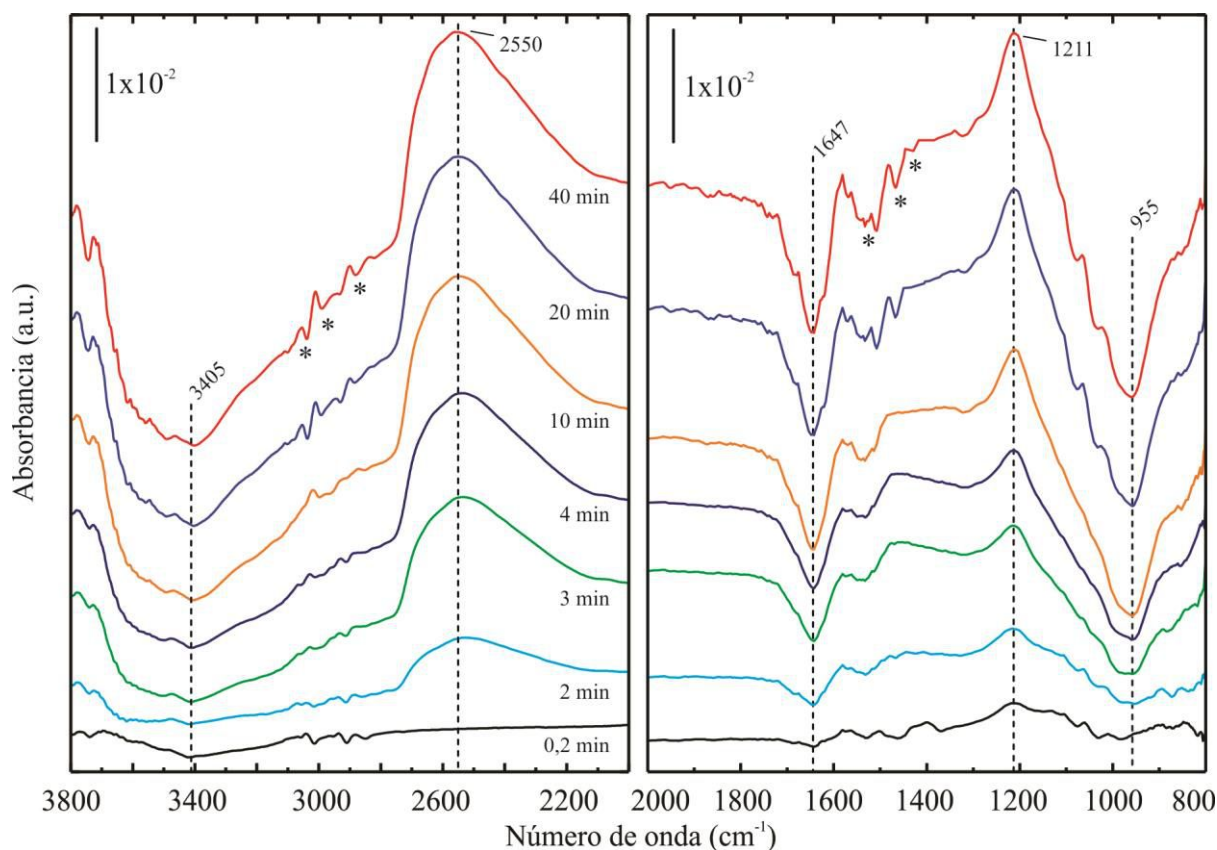
A  $3180\text{ cm}^{-1}$  se registra el incremento de una banda que podría corresponder a especies etilamonio,  $CH_3CH_2ND_2H^+$ , unida a grupos OH remanentes (no intercambiados). A partir de 300 s se observa el incremento de un banda ancha centrada a aproximadamente  $2300\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo de estiramiento ND [ $\nu(N-D)$ ] [47] superpuesta con la banda intensa de OD superficiales (sombreada en los espectros de la Figura. 5.14 para mayor claridad). Esta banda se asigna a la acumulación de productos sobre la superficie del catalizador, tanto de aminas deuteradas, EA(D) y DEA(D), como de  $ND_4^+$ . Por el momento no es posible diferenciar las señales provenientes de los distintos productos.

Asimismo, se observa el crecimiento de un pico a  $1035\text{ cm}^{-1}$  que puede asignarse al modo de flexión de grupo amonio total o parcialmente deuterado ( $ND_4^+$  y/o  $ND_3H^+$ ). El desplazamiento isotópico se corresponde con el teóricamente esperado;  $1410\text{ cm}^{-1}/1035\text{ cm}^{-1} = 1,36$  para el intercambio de H-D en grupos NH/ND [ $\delta(NH)/\delta(ND) = (\mu_{ND}/\mu_{NH})^{1/2}$ ], donde  $\mu_{ND}$  y  $\mu_{NH}$  son las masas reducidas de ND y NH, respectivamente. La cuantificación de esta señal no pudo realizarse con suficiente precisión debido a la pronunciada caída en la línea de base en esa región como consecuencia del proceso de deuteración superficial del soporte (este mismo fenómeno se observó en la medida de intercambio sin reacción, (Figura 5.15).



**Figura 5.14:** Espectros de ATR obtenidos luego del cambio de flujo desde tolueno puro a AN+D<sub>2</sub>/tolueno: AN (110 mM), D<sub>2</sub> ≈ 4 mM; 0,5 mL/min.





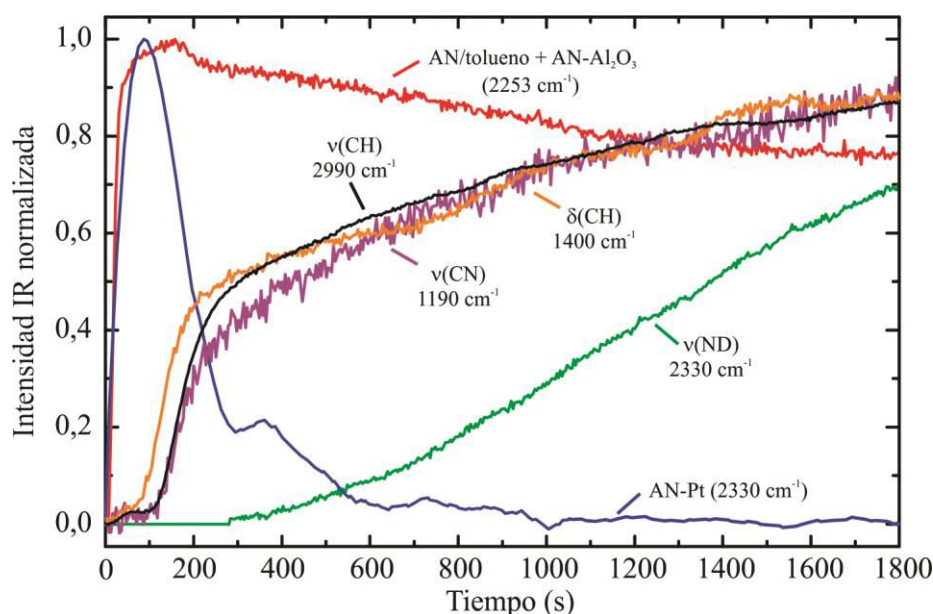
**Figura 5.15:** Espectros IR durante el intercambio H/D utilizando  $D_2$ /tolueno (4 mM). (0,5 mL/min, 333 K, 0-60 minutos).

Sachtler y colaboradores [9-11] estudiaron la hidrogenación ( $H_2$ )/deuterización ( $D_2$ ) de AN ( $CH_3CN$ ) y AN adulterado ( $CD_3CN$ ) sobre catalizadores de diferentes metales de transición (Ru, Ni, Rh, Pd y Pt), como así también, el intercambio H/D en los productos de reacción (EA, DEA y TEA) sobre los mismos metales empleando análisis de productos por espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear. Durante la deuterización de AN se producen ambos fenómenos, el agregado de D y el intercambio H/D en los productos. Los autores han observado sobre Pt que en las aminas se produce un intercambio H/D por etapas, empezando con el átomo de N y seguido por el C unido al N. Además, realizaron el intercambio H/D utilizando  $D_2O$  y demostraron que los H unidos al N son fácilmente intercambiables. Estos resultados nos llevan a ser muy cautos con las interpretaciones de los resultados obtenidos mediante estas experiencias, aunque podemos trazar algunas conclusiones importantes.

En la Figura 5.16 se presentan las evoluciones temporales de señales representativas de las especies identificadas. En primer lugar, la evolución de la concentración superficial de AN adsorbido es similar a la registrada en el experimento con hidrógeno. Se observa que las señales correspondientes a grupos AN-Pt decaen hasta desaparecer cerca de 600 s. Las señales

en la región de 2980 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los modos de estiramiento y flexión de grupos  $\text{CH}_3$ , incrementan sus intensidades monótonicamente, y a una velocidad similar a la señal a 1189  $\text{cm}^{-1}$  asignada al estiramiento C-N, lo cual indica que todos los productos de reacción se acumulan a la misma velocidad sobre el catalizador. También podemos interpretar a partir de este resultado que no se ha producido, de forma apreciable, intercambio de H/D (*scrambling*) en el grupo metilo terminal.

Finalmente, el crecimiento de la banda centrada a 2300  $\text{cm}^{-1}$  asignada a grupos N-D de EA(D) y DEA(D), como así también a  $\text{ND}_4^+$ , incrementa su intensidad desde aproximadamente 300 s. Este resultado indicaría que la mayor parte de la intensidad de esta banda puede provenir de especies amonio deuteradas que se acumulan en la superficie del catalizador con cierto retardo (vale recordar aquí que la cinética de las reacciones de deuteración poseen efecto isotópico).

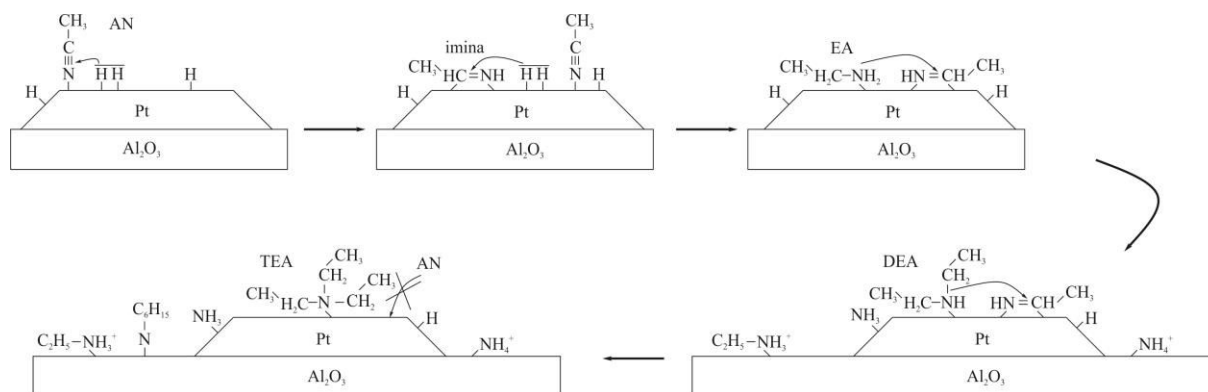


**Figura 5.16:** Evolución de la intensidad de las señales IR normalizadas, durante reacción de AN con  $\text{D}_2$  (luego de cambiar de tolueno puro a mezcla de reacción). (0,5 mL/min; 333 K) Las curvas corresponden a: rojo AN [ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})=2252 \text{ cm}^{-1}$ ]; violeta DEA+TEA [ $\nu(\text{C-N})$ , 1190  $\text{cm}^{-1}$ ]; negro [ $\nu(\text{CH})$ , 2990  $\text{cm}^{-1}$ ]; naranja [ $\delta(\text{CH})$ , 1400  $\text{cm}^{-1}$ ]; verde  $\text{ND}_x$  [ $\nu(\text{ND})$ , 2330  $\text{cm}^{-1}$ ].

#### 5.3.2.4 Mecanismo de reacción y modelado microcinético

Sobre la base de los resultados obtenidos es posible postular un mecanismo de reacción que involucra las especies observadas. En la Figura 5.17 se presenta un esquema de reacción a modo ilustrativo. Ahí se muestran los intermediarios adsorbidos sobre las partículas metálicas, representando la hidrogenación del triple enlace CN para producir el intermediario imina que puede hidrogenarse a EA. La imina puede a su vez reaccionar con EA produciendo

DEA que posteriormente puede condensar con otra molécula de imina para dar TEA. En ambos procesos se libera una molécula de amoníaco. Parte de estos productos de reacción permanecen fuertemente adsorbidos sobre las partículas de Pt inhibiendo la reacción.



**Figura 5.17:** Esquema del mecanismo de reacción propuesto para la hidrogenación de AN sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A partir de la identificación de las especies intermediarias y de la evolución temporal de señales características, se llevó a cabo un ajuste de las mismas para obtener datos cinéticos. En los experimentos descritos hasta aquí se logró identificar el intermediario principal y los productos de la reacción durante la hidrogenación de AN. Asimismo, se demostró que los productos, o al menos parte de ellos, permanecen fuertemente adsorbidos sobre el catalizador “envenenando” el mismo y limitando la adsorción del AN. Llegado a este punto, nos interesa determinar la velocidad de la reacción y establecer si se encuentra en régimen de control químico. Con los resultados obtenidos no es posible cuantificar la cantidad de productos adsorbidos sobre el soporte y/o sobre las partículas metálicas. Además, cabe mencionar que por el momento no se ha acoplado la celda de ATR a un sistema analítico, por ejemplo CG, HPLC o UV-Vis, para realizar una cuantificación en línea de los productos de reacción. En este sentido y para mantener el significado estadístico (nivel de confianza) se empleó el sistema de ecuaciones más simplificado posible con el fin de minimizar la cantidad de parámetros de ajuste.

El modelo microcinético utilizado comprende las siguientes etapas y simplificaciones:

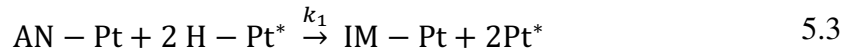
- i) Adsorción/desorción de AN sobre Pt:



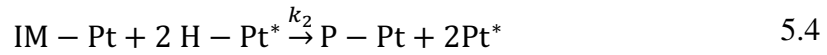
- ii) Adsorción disociativa de H<sub>2</sub> sobre Pt en equilibrio y no competitiva con el resto de las especies. Es decir, se supone que el hidrógeno superficial se encuentra en exceso y por lo tanto, la cantidad de H en la superficie es constante y proporcional a la concentración de H<sub>2</sub> en solución.



- iii) Formación del intermediario imina (IM-S):



- iv) Debido a la dificultad para cuantificar las evoluciones individuales de los diferentes productos, EA, DEA y TEA, la formación de productos se representa en forma global como P que permanecen adsorbidos sobre los sitios activos:



Las ecuaciones diferenciales correspondientes que describen el cubrimiento de las especies son:

$$\frac{d\theta_{AN-Pt}}{dt} = k_a C_{AN}^0 (1 - \theta_{AN-Pt} - \theta_{IM-Pt} - \theta_{P-Pt}) - k_d \theta_{AN-Pt} - k_1 \theta_{AN-Pt} \quad 5.5$$

$$\frac{d\theta_{IM-Pt}}{dt} = k_1 \theta_{AN-Pt} - k_2 \theta_{IM-Pt} \quad 5.6$$

$$\frac{d\theta_{P-Pt}}{dt} = k_2 \theta_{IM-Pt} \quad 5.7$$

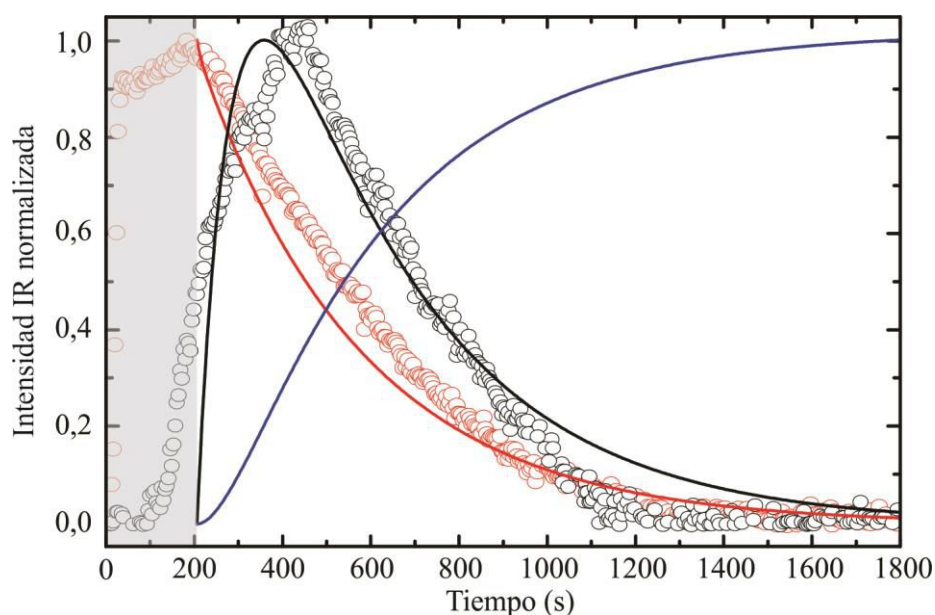
donde,  $\theta_i$  es el cubrimiento relativo de la especie  $i$ ,  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de reacción correspondientes a la formación de imina y productos. Notar que estas constantes contienen información de la constante de equilibrio de adsorción de hidrógeno y la concentración del mismo. Las constantes  $k_a$  y  $k_d$  son las constantes de adsorción y desorción del AN, las cuales se calcularon ajustando los datos de las Figuras 5.8 y 5.9 en la sección 5.3.3.1.

Las ecuaciones diferenciales 5.5-5.7 fueron resueltas numéricamente (método de cuarto orden Runge-Kutta) y se minimizó el error entre el modelo y los resultados experimentales con las constantes  $k_1$  y  $k_2$  como parámetros de ajuste. Se utilizaron solamente los datos experimentales correspondientes a las evoluciones de AN-Pt (señal a 2263 cm<sup>-1</sup>) e IM-Pt (1660 cm<sup>-1</sup>) para el ajuste del modelo, debido a que como ya se indicó, no es posible diferenciar las evoluciones de los diferentes productos de la reacción.

Por otra parte, las evoluciones de las señales IR de AN-Pt e IM-Pt comienzan a observarse desde los primeros segundos de reacción, luego del cambio de flujo de solvente a mezcla de reacción. Como ya se indicó en la sección 5.3.2.1, la adsorción de AN sobre platino es rápida

y se lleva a cabo durante el ingreso de reactivos a la celda, logrado la saturación en ca. 60 s. Luego comienza la hidrogenación para producir imina. No obstante, como se indicó en el Capítulo 3 sección 3.2 los datos obtenidos durante el cambio de concentración de reactivos dentro de la celda (tiempo de llevado), poseen información parcial o convolucionada. Para evitar esta incertidumbre en los datos se decidió realizar el ajuste de los mismos a partir de tiempos superiores al necesario para obtener una concentración de estado estacionario -en un experimento blanco-, es decir, no se consideraron los datos dentro de la zona indicada con gris en la Figura 5.18.

Las líneas continuas en la Figura 5.18 son el el mejor ajuste logrado mediante el modelo y en la Tabla 5.3 se muestra los valores de los parámetros obtenidos. Las curvas obtenidas del ajuste reproducen la tendencia de los resultados experimentales, aunque presentan cierta discrepancia con los datos experimentales, lo cual se asocia por un lado con la simplicidad del modelo considerado y por otro con la incertidumbre en la medición experimental de las evoluciones temporales de las señales IR.



**Figura 5.18:** Ajustes de la intensidad de las señales IR en función del tiempo. Los símbolos son los resultados experimentales y las líneas continuas las curvas del modelo. La curva roja es la señal del AN sobre el Pt ( $2263\text{ cm}^{-1}$ ), la curva negra el intermediario imina ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ) y la curva azul los productos.

**Tabla 5.3:** Parámetros obtenidos del ajuste de la reacción de AN+H<sub>2</sub>.

Parámetro	Valor
$k_a$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )*	0,65 ± 0,02
$k_d$ (s <sup>-1</sup> )*	0,077 ± 0,001
$k_1$ (s <sup>-1</sup> )	5,8x10 <sup>-3</sup> ± 3x10 <sup>-4</sup>
$k_2$ (s <sup>-1</sup> )	1,3x10 <sup>-2</sup> ± 1x10 <sup>-3</sup>
$r_{H_2,máx}$ (s <sup>-1</sup> )	3,7x10 <sup>-3</sup>
$r_{AN,máx}$ (s <sup>-1</sup> )	1,3x10 <sup>-3</sup>
$R_{AN,máx}$ (mmol AN/g <sub>cat</sub> h)	0,71

\*Obtenidas del ajuste de las experiencias de adsorción/desorción de AN

A partir de los parámetros de ajuste hallados, es posible calcular la velocidad máxima de consumo de AN en solución:  $r_{AN,max} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (225 s) Esta velocidad se puede expresar en términos globales:  $R_{max} = (r_{AN,max})(n_{Pt,sup})/(m_{cat}) = 0,71 \text{ mmol AN/g}_{cat} \text{ h}$ , donde  $n_{Pt,sup}$  son los moles de Pt superficiales y  $m_{cat}$  es la masa de catalizador depositada. Como es de esperar esta velocidad de reacción calculada es menor que la obtenida de la medida de actividad (56,3 mmol/g<sub>cat</sub> h) debido a que las condiciones experimentales empleadas en *batch* fueron sustancialmente diferentes: 343 K y 20 bar de presión de H<sub>2</sub>, vs 333 K y 1 bar en la celda de ATR. Similarmente, se obtuvo la velocidad de consumo máximo de H<sub>2</sub> ( $r_{H_2,máx} = r_1 + r_2$ ):  $3,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (300 s). Estas velocidades pueden utilizarse para determinar los criterios de presencia o limitaciones de transferencia de masa en la condición más exigente durante el experimento. En base a los criterios desarrollados en el Capítulo 3 se estimó la influencia del transporte de masa para ambos solutos. El módulo de Thiele se calculó para cada reactivo (ver sección 3.3.3.2):

$$\phi_{cl}^2)_{H_2} = \frac{r_{H_2,máx} a_v \Gamma_0}{[H_2]} \frac{b^2}{D_{ef,H_2}} \quad 5.8$$

$$\phi_{cl}^2)_{AN} = \frac{r_{AN,máx} a_v \Gamma_0}{[AN]} \frac{b^2}{D_{ef,AN}} \quad 5.9$$

donde, el producto  $a_v \Gamma_0$  se estimó en  $2 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ , la altura de lecho ( $b$ ) en  $3 \text{ }\mu\text{m}$  y los coeficientes de difusión efectivo ( $D_{ef,i}$ ) se calcularon como  $D_{ef,i} = 0,1 D_i$  (condición conservativa [48]). En la Tabla 5.4 se muestran los números adimensionales calculados. Los resultados muestran que tanto para el AN y para el H<sub>2</sub> el módulo de Thiele y la relación  $\phi_{cl}^2/Sh$  cumplen con los criterios establecidos ( $\phi_{cl}^2 < 0,1$  y  $\phi_{cl}^2/Sh < 0,1$ ), por lo que la reacción se encuentra en control químico.

**Tabla 5.4:** Determinación de números adimensionales.

	$C$ (mM)	$D_M$ (cm <sup>2</sup> /s)*	$\phi_{cl}^2$	$Sh$	$\phi_{cl}^2/Sh$
H <sub>2</sub>	4	3,3x10 <sup>-5</sup>	5,1x10 <sup>-3</sup>	0,2	2,6x10 <sup>-2</sup>
AN	110	1,6x10 <sup>-5</sup>	1,6x10 <sup>-4</sup>	0,3	5,5x10 <sup>-4</sup>

\*Determinado con la ecuación de Wilke-Chang [49,50].

#### 5.4. Conclusiones

En este capítulo se presentaron los resultados obtenidos empleando la celda microfluidica de ATR desarrollada para el estudio de la adsorción e hidrogenación de AN en fase líquida sobre un catalizador de Pt(0,38%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados mostraron que el AN se adsorbe linealmente sobre el Pt y sobre el soporte. La posterior hidrogenación de AN da lugar a la formación de la especie imina, intermediario principal de la reacción, adsorbida sobre el Pt. Como productos de reacción se asignaron señales a etilamina, di etilamina, trietilamina y amoníaco; y a iones etilamonio y amonio adsorbidos sobre el soporte.

Se realizaron experimentos utilizando D<sub>2</sub> en lugar de H<sub>2</sub> para obtener información detallada del mecanismo. En base a los datos obtenidos, se validó un mecanismo de reacción propuesto en la bibliografía hacia la formación de productos. Asimismo, se propone que los productos de reacción permanecen fuertemente adsorbidos sobre el Pt, desactivando el catalizador.

A partir del ajuste de las señales IR de las especies adsorbidas con un modelo micro-cinético se obtuvieron parámetros cinéticos intrínsecos en condiciones de control químico.

#### 5.5. Referencias

1. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7<sup>o</sup> ed., Vol. 2, VCH Verlag, Weinheim, 2007, p.1.
2. C. de Bellefon, P. Fouilloux, *Catal. Rev.* 36 (1994) 459.
3. P. Sabatier, J.B. Senderens, *Compt. Rend.* 140 (1909) 1553.
4. J. von Braun, G. Blessing, F. Zobel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 36 (1923) 1988.
5. H. Greenfield, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 6 (1967) 142.
6. Y. Huang, W.M.H. Sachtler, *App. Catal. A: Gen.* 182 (1999) 365.
7. Y. Huang, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 188 (1999) 215.
8. P. Schäringer, T.E. Müller, J. Lercher. *J. Catal.* 253 (2008) 167.
9. Y. Huang, W.M.H. Sachtler. *J. Catal.* 184 (1999) 247.
10. Y. Huang, W.M.H. Sachtler. *J. Catal.* 190 (2000) 69.

11. Y. Huang, W.M.H. Sachtler, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 6558.
12. I. Ortiz-Hernandez, C.T. Williams, *Langmuir*, 23 (2007) 3172.
13. B. Bigot, F. Delbecq, A. Milet, V.H. Peuch, *J. Catal.* 159 (1996) 383.
14. P. Schäringer, T.E. Müller, A. Jentys, J. Lercher, *J. Catal.* 263 (2009) 34.
15. J. Volf, J. Pasek, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 27 (1986) 105.
16. M. Arai, Y. Takada, T. Ebina, M. Shirai, *App. Catal. A: Gen.* 183 (1999) 365.
17. J. Koubek, J. Volf, J. Pasek, *J. Catal.* 38 (1975) 385.
18. I. Ortiz-Hernandez, D. Jason Owens, M.R. Strunk, C.T. Williams, *Langmuir*, 22 (2006) 2629.
19. I. Ortiz-hernandez, C.T. Williams, *Langmuir*, 19 (2003) 2956.
20. D.J. Segobia, "Hidrogenación catalítica selectiva de nitrilos saturados e insaturados a aminas primarias". Tesis Doctoral. (2013) FIQ-UNL.
21. D.J. Segobia, A.F. Trasarti, C.R. Apesteguía, *App. Catal. A: Gen.* 445–446 (2012) 69.
22. M. W. Cook, D. N. Hanson, B. J. Alder, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 748.
23. J Rasko, J Kiss, *App. Catal. A: Gen.* 298 (2006) 115.
24. N.S. Marinkovic, M. Hecht, J.S. Loring, W.R. Fawcett, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 641.
25. B. Sexton, N.R. Avery, *Surf Sci.* 129 (1983) 21.
26. A.T. Hubbard, E.Y. Cao, D.A. Stern, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1007.
27. M.R. Strunk, C.T. Williams, *Langmuir*, 19 (2003) 9210.
28. S. Morin, B.E. Conway, G.J. Edens, M.J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* 421 (1997) 213.
29. T. Szilágyi, *App. Surf. Sci.* 35 (1988) 19.
30. L.J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, 3er Edición, 1975, John Wiley and Sons, Inc., New York.
31. NIST WebBook. <http://www.webbook.nist.gov/chemistry>.
32. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4ta Edición, 1986, John Wiley and Sons, Inc., New York.
33. V.C. Farmer, M.M. Mortland, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 683.
34. V.A Veefkind, M.L Smidt, J.A Lercher *App. Catal. A: Gen.* 194–195 (2000) 319.
35. D.J. Parrillo, A.T. Adamo, G.T. Kokotailo, R.J. Gorte, *App. Catal.* 67 (1990) 107.
36. S.T. Oyama, X.Q. Wang, R. Radhakrishnan, *Sci. Tech. Catal.* 2002, 145 (2003) 347.
37. J. B. Peri, R. B. Hannan, *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 1526.
38. J. B. Peri, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 231.
39. M.R. Basila, T R Kantner, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 467.
40. J.E. Mapes, R.P. Eischens, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 1059.
41. H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 17 (1978) 31.



- 
42. B. Bahrami, V.G. Komvokis, U.G. Singh, M.S. Ziebarth, O.S. Alexeev, M.D. Amiridis, *App. Catal. A: Gen.* 391 (2011) 11.
  43. G.D. Chukin, *Zh. Strukt. Khim.* 17 (1976) 122.
  44. B.A. Sexton, G.E. Mitchell, *Surf. Sci.* 99 (1980) 539.
  45. M. Wallin, H. Grönbeck, A.L. Spetz, M. Skoglundh, *App. Surf. Sci.* 235 (2004) 487.
  46. C. Poupin, R. Maache, L. Pirault-Roy, R. Brahmi, C.T. Williams, *App. Catal. A: Gen.* 475 (2014) 363.
  47. D.H. Kang, M. Trenary, *Surf. Sci.* 519 (2002) 40.
  48. Froment, K.B. Bischoff, J. De Wilde. *Chemical Reactor Analysis and Design*. 3er Edición, J. Wiley, New York, 2011.
  49. R. Bird, W.E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*, second ed., J. Wiley, New York, 2002.
  50. C.R. Wilke, *Chem. Eng. Prog.* 45 (1949) 118.



# Capítulo 6

---

**Detección selectiva de  
intermediarios de reacción en la  
interfase gas/sólido mediante  
DRIFT resuelto en el tiempo**

## 6.1 Introducción

En el Capítulo 1 se discutió sobre la importancia de la comprensión de los mecanismos de reacción para el desarrollo racional nuevos materiales catalíticos. En este contexto, la espectroscopia infrarroja –en sus diferentes modos de operación- viene desempeñando un rol central desde hace décadas [1]. En particular, es una de las técnicas que se ha empleado más ampliamente para caracterizar y estudiar mecanismos de reacción en la interfaz gas(reactivo)/sólido(catalizador). Más recientemente, se vienen desarrollando técnicas y metodologías para el estudio de la dinámica de especies superficiales con el fin de describir apropiadamente el rol de las mismas en el mecanismo de reacción. Para tal fin ha sido muy importante el esfuerzo de diferentes grupos de investigación para desarrollar celdas/micro-reactores para estudios de reacciones catalíticas en condiciones reales de reacción, definido como espectroscopia *operando*, para la adquisición simultánea de datos espectroscópicos y cinéticos. No obstante, esta es una condición necesaria pero no suficiente para la detección selectiva de las especies superficiales. En otras palabras, la adquisición de espectros IR en estado estacionario de condiciones realistas de una reacción puede permitir la observación e identificación de señales de especies superficiales, pero no permite discriminar el rol de estas especies en el mecanismo. Más aún, conlleva el riesgo de confundir espectadores (especies superficiales inactivas) con especies activas y postular mecanismos de reacción erróneos. Por este motivo es necesario el desarrollo de metodologías que permitan la detección selectiva y el seguimiento de especies individuales. Es así que los experimentos transitorios de relajación y de perturbación del estado estacionario se aplican ampliamente para el análisis de los intermedios de reacción. Por ejemplo, los estudios de análisis transitorio de intercambio isotópico en estado estacionario (SSITKA), permiten la identificación y caracterización dinámica de intermediarios sin cambiar el potencial químico de la reacción. Esta metodología, DRIFT+SSITKA, se ha aplicado exitosamente para el estudio la reacción directa e inversa de gas de agua (WGS), obteniendo no sólo los datos de actividad, sino también de hacer posible distinguir entre diferentes intermediarios de superficie y los que son espectadores de la reacción [2,3]. Por otra parte, como ya se ha mostrado en capítulos anteriores, los experimentos modulados son una metodología adecuada para llevar a cabo el análisis cualitativo y cuantitativo de los mecanismos de reacción.

En este Capítulo se presentan resultados de la aplicación de experimentos de espectroscopia de excitación modulada por concentración (c-MES) empleando una celda comercial de DRIFT (Harrick) para detección sensible y selectiva de las especies superficiales intermediarias de reacción. Adicionalmente, se presentan también estudios de DRIFT resuelto

en el tiempo a alta velocidad de adquisición espectral que permiten seguir la evolución temporal de especies superficiales altamente reactivas. Se presentan los resultados de la investigación de: (i) la reacción reversa de desplazamiento de gas de agua (R-WGS) sobre un catalizador modelo de Pd-Ga/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (ii) la oxidación de monóxido de carbono sobre catalizadores de Au-Ir/CeO<sub>2</sub> y Au/Ce<sub>0.62</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>2</sub>.

### 6.1.1 Estudio de la reacción Reversa de Desplazamiento de Gas de Agua (R-WGS)

Los detalles del o los mecanismos de la reacción R-WGS han sido motivo de debate en la literatura reciente debido a las diferentes propuestas realizadas por diferentes autores [3-19]. En general se han propuesto dos mecanismos para la reacción directa e inversa de WGS: i) el mecanismo redox y ii) el mecanismo asociativo. Ambos mecanismos involucran sitios tanto del soporte como de las partículas metálicas. En el mecanismo redox, propuesto para catalizadores soportados sobre óxidos reducibles como la ceria, se asigna un rol central a la capacidad “dadora” de oxígeno o de generación de vacancias superficiales por parte del soporte [4]. Por otra parte, en el mecanismo asociativo, se han propuesto diversos intermediarios claves: formiatos (HCOO) [5-9], carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>-</sup>) [3,10] o carboxil(HOCO)/carboxilato(CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup>) [11-14]. Recientemente, Burch y Meunier [15] analizaron las evidencias a favor y en contra del rol de los formiatos en el mecanismo asociativo, concluyendo que no hay datos sustanciales y inambiguos para asignar un rol conclusivo a estas especies. Más aún, en algunos trabajos se ha propuesto la existencia de formiatos rápidos (intermediarios) y formiatos lentos (espectadores).

En este Capítulo se mostrarán resultados sobre el rol de los grupos formiatos y otras especies superficiales en el mecanismo de reacción de la reacción R-WGS sobre un catalizador modelo de paladio soportado sobre óxido de galio empleando experiencias de c-MES. Parte de los resultados mostrados fueron publicados en la revista *Catalysis Today* [20].

### 6.1.2 Estudios de adsorción y oxidación de CO sobre catalizadores basados en nanopartículas de oro

Los catalizadores basados en nanopartículas de oro soportados sobre óxidos fueron intensamente estudiados debido a su alta actividad para catalizar reacciones de oxidación a baja temperatura, particularmente la oxidación de CO [21-24], PROX (oxidación selectiva de CO en presencia de un exceso de H<sub>2</sub> [25,26] o reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura [27]. Más recientemente, se ha reportado la posibilidad de remover

---

compuestos orgánicos volátiles (VOC) por combustión catalítica utilizando catalizadores de oro. Los catalizadores de oro pueden, por ejemplo, oxidar completamente solventes como metanol, tolueno, propeno, benceno y acetato de etilo a bajas temperaturas [28-31].

Se han realizado muchos trabajos para entender el mecanismo por el cual estos catalizadores llevan a cabo las reacciones de oxidación. Este es un paso clave para diseñar mejores materiales catalíticos. Particularmente, la oxidación de CO a baja temperatura es una reacción prototípica para el estudio de catalizadores de oro. [21,32-37]. De acuerdo con el mecanismo clásico de Haruta [38], previamente reportado sobre un catalizador de Au/TiO<sub>2</sub>, el CO se adsorbe rápidamente en sitios superficiales de Au de baja coordinación, y luego es oxidado en el perímetro de las nanopartículas del metal donde el oxígeno es activado [35]. Asimismo, recientemente, Yates et al. [36] propusieron la existencia de un mecanismo dual en la zona del perímetro de reactividad entre el CO adsorbido sobre Au y TiO<sub>2</sub> para la oxidación de CO a muy baja temperatura. Sin embargo, a pesar de la aparente simplicidad de la oxidación catalítica de CO sobre catalizadores de oro soportados, hay algunos aspectos del mecanismo de reacción que permanecen poco claros, particularmente aquellos relacionados con el proceso de desactivación. Las causas de desactivación, entre otras, son: (i) sinterización de las nanopartículas de Au soportadas [23,39,40]; (ii) cambios en los estados de oxidación de los sitios de Au [32,41,42]; (iii) pérdida de la interacción metal-soporte [43]; y (iv) envenenamiento por formación de especies carbonato [39,42,44-47].

Así, un factor clave para aumentar la estabilidad de los catalizadores de oro es la elección del soporte y la utilización de parámetros adecuados de preparación y activación durante los métodos de síntesis. Una estrategia para evitar la sinterización de las nanopartículas de oro es la adición de un segundo metal, que disminuye la movilidad superficial. Más aún, la adición de un segundo metal puede cambiar las propiedades electrónicas de las partículas de oro, o puede cambiar la distribución local de átomos por la formación de estructuras *core-shell* entre el oro y el metal agregado. Así, para este propósito se ha utilizado iridio, mostrando resultados promisorios en términos de estabilidad, pero también en actividad. Zanella y colaboradores estudiaron la performance catalítica de una serie de catalizadores de Au-Ir soportados sobre titania comercial (Evonik P25, una mezcla de 80 wt% anatasa y 20 wt% rutilo) y sobre rutilo puro durante la oxidación de CO. Observaron que el iridio aumenta la actividad y selectividad de las nanopartículas de oro soportadas [40,48]. Es así, que en este Capítulo se presentan resultados de la adsorción y oxidación de CO en catalizadores bimetálicos de Au-Ir en estado estacionario y mediante experimentos c-MES-PSD para

ayudar a comprender la sinergia entre el oro y el iridio. Parte de estos resultados fueron publicados en la revista *Topics in Catalysis* [49].

Finalmente, se estudia la estabilidad catalítica de un catalizador de  $\text{Au/Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$  bien caracterizado [23,51-54], con el objetivo particular de entender la pérdida reversible de la velocidad de reacción. Se utilizan experimentos resueltos en el tiempo y c-MES para entender molecularmente la inhibición catalítica producida por las especies superficiales adsorbidas. Más aún, se propone un modelo micro-cinético integral que tiene en cuenta el mecanismo de reacción y la inhibición por  $\text{CO}_2$ . Estos resultados forman parte de una colaboración con el grupo de catálisis de la Universidad de Cádiz (España) y fueron publicados en la revista *Journal of Catalysis* [55].

## 6.2 Experimental

Se utilizó el sistema experimental descrito en el Capítulo 2 y la celda comercial de DRIFT marca Harrick.

### 6.2.1 Estudio de la reacción Reversa de Desplazamiento de Gas de Agua (R-WGS)

Se utilizó un catalizador modelo compuesto de partículas bimetálicas de Pd-Ga soportado sobre óxido de galio con fase cristalina gama, denominado de aquí en más Pd(Ga)/ $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Este catalizador fue sintetizado y ampliamente caracterizado en nuestro grupo de investigación de INTEC como se describe en la referencia [56]. A continuación se describe brevemente el proceso de preparación. Se empleó como soporte  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ( $105 \text{ m}^2/\text{g}$ ) preparado siguiendo el procedimiento reportado en la referencia [57]. Sobre este soporte se depositó paladio por el método de humedad incipiente, utilizando  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (Sigma) en acetona con una carga nominal de 1% p/p. El material impregnado se secó/calcinó en aire (673 K, 2 h), se redujo en  $\text{H}_2$  (2%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , 723 K, 2h ) y se pasivó por medio de pulsos de oxígeno a temperatura ambiente. Como se reportó recientemente, este procedimiento de activación produce una aleación parcial de las partículas de paladio con galio reducido (partículas bimetálicas Pd-Ga) [58].

Previo a los experimentos de c-MES, el catalizador se activó dentro de la celda de DRIFT mediante calentamiento a 523 K a 5 K/min bajo flujo de  $\text{H}_2$  (100 mL/min). Luego de 30 min a esta temperatura, el flujo se cambió a Ar puro (100 mL/min) y se mantuvo otros 30 min a 523 K. Al soporte de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  puro se le realizó un tratamiento similar, pero a una temperatura de 623 K con el fin de limpiar la superficie de carbonatos residuales.

Luego de registrar el espectro de referencia, se realizaron los experimentos modulados a la frecuencia deseada variando el flujo másico de entrada de la reacción. Previo a comenzar el registro de espectros, se esperó al menos 5 períodos de modulación con el fin de estabilizar el sistema al estado cuasi-estacionario. Se tomaron, al menos, 125 espectros en cada período de c-MES, utilizando frecuencias de cambio de 1,7 a 33 mHz.

### 6.2.3 Estudio de la oxidación de CO sobre catalizadores de oro soportado

#### 6.2.3.1 Catalizadores bimetálicos Oro-Iridio

Se prepararon catalizadores monometálicos de oro e iridio, y bimetálicos oro-iridio, soportados sobre  $\text{CeO}_2$  (Sigma) por el método de depósito-precipitación con urea (DPU) [59] utilizando  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Sigma) y  $\text{IrCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sigma) como precursores metálicos. Los catalizadores monometálicos tienen un 3% p/p de carga nominal. Para más detalles de la preparación ver la referencia [49].

Los catalizadores bimetálicos Au-Ir/ $\text{CeO}_2$  (carga de metal de 3% c/u) se prepararon por el método de deposición secuencial reportado previamente para un catalizador de rutilo [48]. Todos los catalizadores fueron guardados a temperatura ambiente, en vacío y en oscuridad para prevenir cualquier alteración. Antes de ser utilizados, los catalizadores fueron activados en  $\text{H}_2$  (1 mL/min/mg) a 673 K (2 h). Estos catalizadores fueron caracterizados química y estructuralmente y se midió la actividad catalítica para la oxidación de CO [ $\text{CO}(1\%)+\text{O}_2(1\%)/\text{He}$ ] en un micro-reactor de flujo pistón a presión atmosférica como se ha reportado en la referencia [49].

Para los experimentos de DRIFT se utilizó 50 mg del catalizador, depositados en la celda comercial (Harrick). Se tomaron espectros IR en modos cinéticos y *rapid-scan* a una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . El *background* fue tomado sin catalizador. Antes de la adsorción y reacción de CO, las muestras de catalizador fueron reducidas *in-situ* mediante  $\text{H}_2$  puro a 400 °C (2 h), y luego enfriado a 308 K bajo flujo de He.

Se estudió la reacción de oxidación de CO [ $\text{CO}(1\%)+\text{O}_2(1\%)/\text{He}$ , 100 mL/min] entre 308 K y 473 K (escalones de 50 K) sobre los catalizadores pre-activados. Los espectros de DRIFT se tomaron a cada temperatura una vez que la señal de IR alcanzó el estado estacionario.

Los experimentos de c-MES se realizaron a 308 K. Luego de tomar el espectro de referencia, se realizaron los experimentos de c-MES variando de  $\text{CO}(1\%)/\text{He}$  a  $\text{O}_2(1\%)/\text{He}$  a diferentes frecuencias de modulación. Los espectros se adquirieron luego de dejar al menos cinco períodos de modulación, para ajustar el sistema a la perturbación externa. Se tomaron



espectros cada 3 s y se utilizaron frecuencias de 1,7 a 33 mHz. Con fines prácticos, se restaron de los espectros las bandas P y R del CO en fase gas.

Parte de este trabajo se llevó a cabo durante una estancia de investigación en el laboratorio de investigación dirigido por el Dr. Rodolfo Zanella en la Universidad Nacional Autónoma de México.

### 6.2.3.2 Catalizador de Au/Ce<sub>0,62</sub>Zr<sub>0,38</sub>O<sub>2</sub>

Se utilizó un catalizador de oro con una carga de 2,6% de metal preparado mediante el método de depósito-precipitación con urea utilizando H[AuCl<sub>4</sub>] (Alfa Aesar, 99,99%) como precursor [51]. El soporte empleado es un óxido mixto Ce<sub>0,62</sub>Zr<sub>0,38</sub>O<sub>2</sub> (S<sub>BET</sub> = 68 m<sup>2</sup>/g, Grace Davison). El catalizador fresco se sometió dentro de la celda de DRIFT a un protocolo de activación consistente en calentamiento bajo flujo de O<sub>2</sub>(5%)/He (5 K/min) desde 298 a 523 K (1 h), seguido de una purga con He a 523 K (1 h) y luego enfriado a 298 K, bajo flujo de He. Este catalizador ha sido ampliamente caracterizado tanto química como estructuralmente [23,51-54]. Asimismo, se midió la actividad en un micro-reactor de flujo pistón bajo flujo de mezcla de reacción: CO(1%)+O<sub>2</sub>(0,6%) y He para balancear 100 mL/min.

Para los experimentos de DRIFT se utilizó 25 mg del catalizador, depositados en la celda comercial (Harrick). Se tomaron espectros IR en modos cinéticos y *rapid-scan* a una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. El *background* fue tomado sin catalizador. Para los experimentos de c-MES, los espectros se adquirieron luego de dejar al menos cinco períodos de modulación, para ajustar el sistema a la perturbación externa. Se tomaron espectros cada 3 s y se utilizaron frecuencias de 1,7 a 33 mHz.

## 6.3 Resultados y discusión

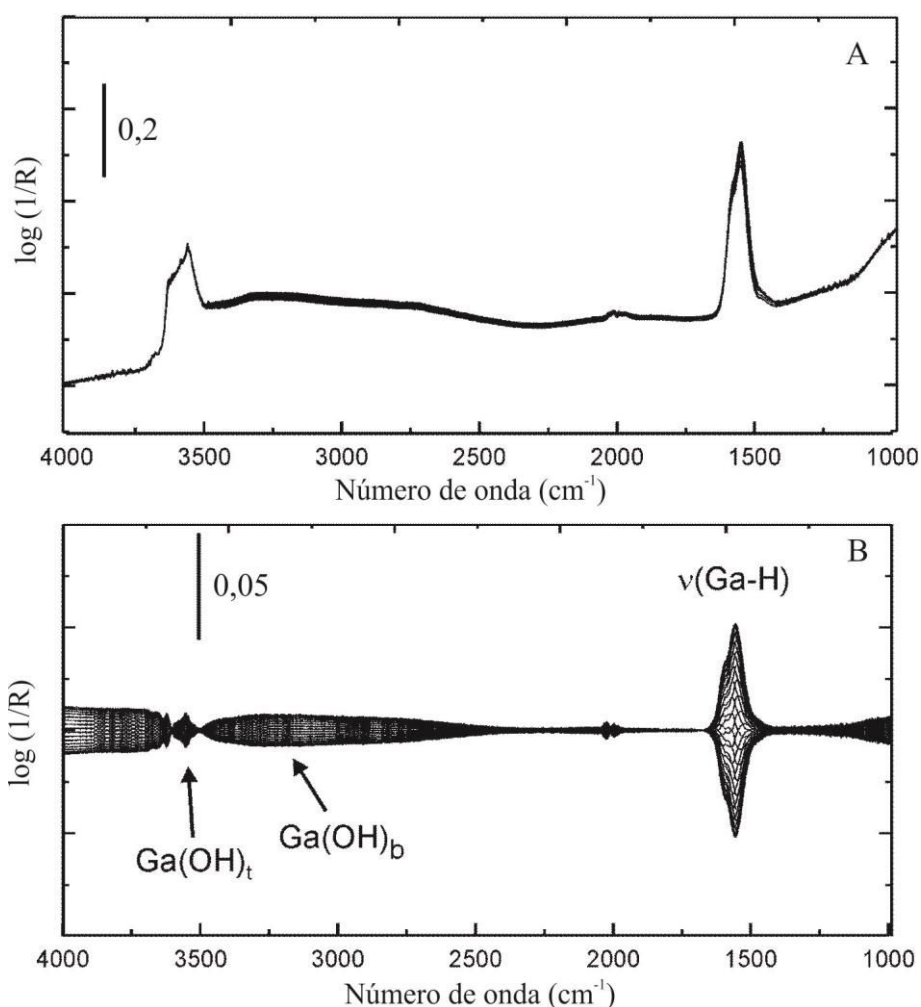
### 6.3.1 Estudio de la reacción Reversa de Desplazamiento de Gas de Agua (R-WGS)

#### 6.3.1.1 Adsorción y reacción de hidrógeno y dióxido de carbono sobre Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Se comenzó con la identificación de las especies adsorbidas sobre el soporte puro. En la Figura 6.1A se presentan los espectros en el dominio del tiempo donde se observa la aparición de un par de bandas superpuestas alrededor de 2000 cm<sup>-1</sup> durante cambios de H<sub>2</sub> a Ar a 523 K. Como se reportó en trabajos previos de nuestro grupo de INTEC, la adsorción de H<sub>2</sub> (o D<sub>2</sub>) sobre óxidos puros de galio produce especies superficiales Ga-H. Estas especies pueden identificarse por medio de sus señales características de estiramiento Ga-H de acuerdo a su

coordinación superficial: (i) Ga(t)-H a  $2003\text{ cm}^{-1}$ , donde Ga(t) corresponde a un catión de galio en un sitio tetraédrico, (ii) Ga(o)-H a  $1980\text{ cm}^{-1}$ , donde Ga(o) corresponde un catión de galio en una posición octaédrica [57,61].

Los espectros en función de la fase se presentan en la Figura 6.1B luego de aplicar el algoritmo PSD. Los espectros muestran claramente una correlación sincronizada entre las señales de Ga-H en  $2003$  y  $1980\text{ cm}^{-1}$  y una banda ancha correspondiente a enlaces O-H puenteados, una señal ancha en  $3600\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{HO}_b$ ) y una parte de los Ga-OH terminales, en  $3550\text{ cm}^{-1}$ . Este resultado indica una adsorción heterolítica de  $\text{H}_2$  sobre sitios Ga-O-Ga, produciendo Ga-H y un grupo OH adicional sobre la superficie del óxido de galio.



**Figura 6.1:** (A) Espectros de DRIFT en el tiempo durante un ciclo de c-MES de  $\text{H}_2$ -Ar sobre  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (100 mL/min, 523 K,  $\omega=4,2$  mHz); (B) espectros en el dominio de la fase luego de la demodulación por PSD.

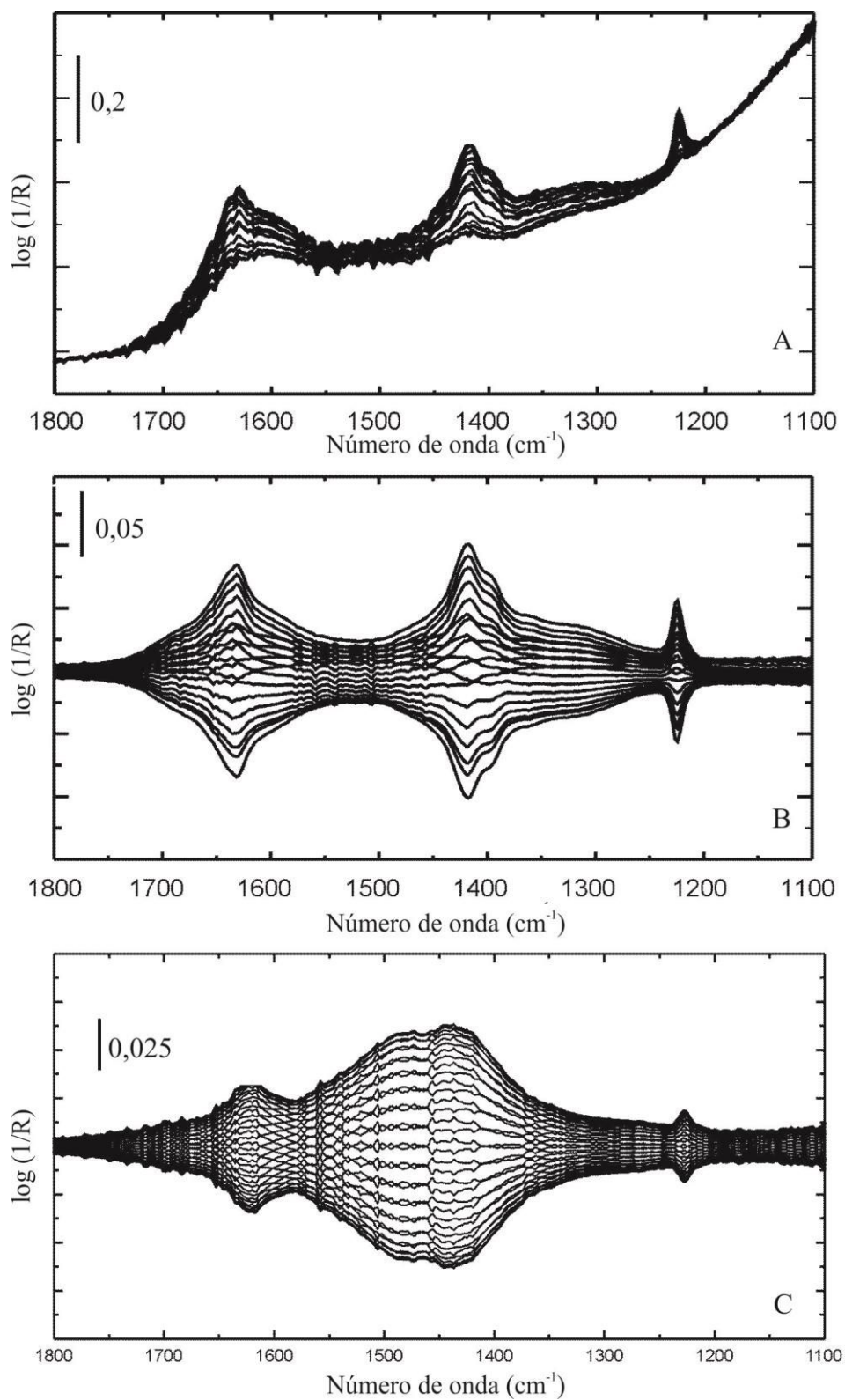
Seguidamente, se investigó la adsorción modulada de CO<sub>2</sub> en un rango de temperaturas, debido a los diferentes calores de adsorción de los bicarbonatos/carbonatos sobre óxidos de galio. Para obtener mayores detalles de la quimisorción de CO<sub>2</sub> sobre la superficie del óxido de galio, es necesario identificar los grupos carbonatos y su composición superficial fraccional y su estabilidad térmica. La correcta asignación de las bandas de IR a especies carbonatos superficiales se basa en el análisis de las siguientes características [62]: (i) el número de onda de la señal IR correspondiente a carbonatos adsorbidos sobre otros óxidos, (ii) la separación entre las posiciones de las bandas de los modos de estiramiento del CO<sub>3</sub> asimétrico y simétrico del anión CO<sub>3</sub> (esto es, el  $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$  debido a la pérdida de la simetría D<sub>3h</sub> por la quimisorción), y (iii) la evolución térmica de la intensidad de cada señal (estabilidad térmica). Para más detalles de las asignaciones de los modos (bi)carbonatos sobre óxidos de galio, ver ref [63].

A partir del análisis de los espectros IR según los criterios antes mencionados, se identificaron las siguientes especies superficiales durante la quimisorción de CO<sub>2</sub> a 323 K (Figuras 6.2A y B): (i) grupos bicarbonatos formados por la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre grupos oxidrilos más básicos: mono (m-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y bidentado (b- HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) [ $\nu_{as}(\text{CO}_3) = 1632 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_s(\text{CO}_3) = 1400$  o  $1418 \text{ cm}^{-1}$  (para m- o b-);  $\delta(\text{OH}) = 1225 \text{ cm}^{-1}$ ]; (ii) grupos carbonatos puenteados (br-CO<sub>3</sub><sup>=</sup>) [ $\nu_{as}(\text{CO}_3) = 1680 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_s(\text{CO}_3) = 1315 \text{ cm}^{-1}$ ], carbonatos bidentados (b-CO<sub>3</sub><sup>=</sup>) [ $\nu_{as}(\text{CO}_3) = 1587 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_s(\text{CO}_3) = 1360 \text{ cm}^{-1}$ ], y carbonatos polidentados/monodentados (p/m-CO<sub>3</sub><sup>=</sup>) [ $\nu_{as}(\text{CO}_3) = 1460 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_s(\text{CO}_3) = 1406 \text{ cm}^{-1}$ ] [63]. Los grupos carbonatos polidentados y monodentados tienen una posición de banda similar y  $\Delta\nu_3 < 100 \text{ cm}^{-1}$  [62,63]. Solo pueden ser distinguidos por su estabilidad térmica, siendo p-CO<sub>2</sub><sup>-3</sup> más estables que m-CO<sub>3</sub><sup>=</sup>. Al aumentar la temperatura de adsorción, la mayoría de las especies carbonatos pierden intensidad, excepto los carbonatos polidentados, que se mantienen en la superficie hasta 723 K.

Los experimentos de c-MES de adsorción/desorción de CO<sub>2</sub> realizados a 523 K (temperatura de reacción de R-WGS) se muestran en la Figura 6.2C. Se registraron señales débiles provenientes de bicarbonatos [ $\nu_{as}(\text{CO}_3) = 1632 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_s(\text{CO}_3) = 1430 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta(\text{OH}) = 1225 \text{ cm}^{-1}$ ] y carbonatos polidentados/monodentados [ $\nu_{as}(\text{CO}_3) = 1485 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_s(\text{CO}_3) = 1430 \text{ cm}^{-1}$ ].

Como se mostró antes, el óxido de galio puro es capaz de quimisorber H<sub>2</sub> en forma disociativa, dando lugar a especies superficiales Ga-H. Estas especies hidruros son reactivas y pueden hidrogenar los carbonatos. La reacción CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> fue investigada sobre el soporte puro. Se tomaron espectros de DRIFT en estado estacionario (luego de 30 min de reacción) durante el flujo de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (1:1) a 523 K, los cuales mostraron el surgimiento de varios picos en la

región de  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  y  $1700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ , típica de grupos formiatos ( $\text{HCOO}$ ), junto con las bandas ya identificadas de carbonatos y Ga-H.

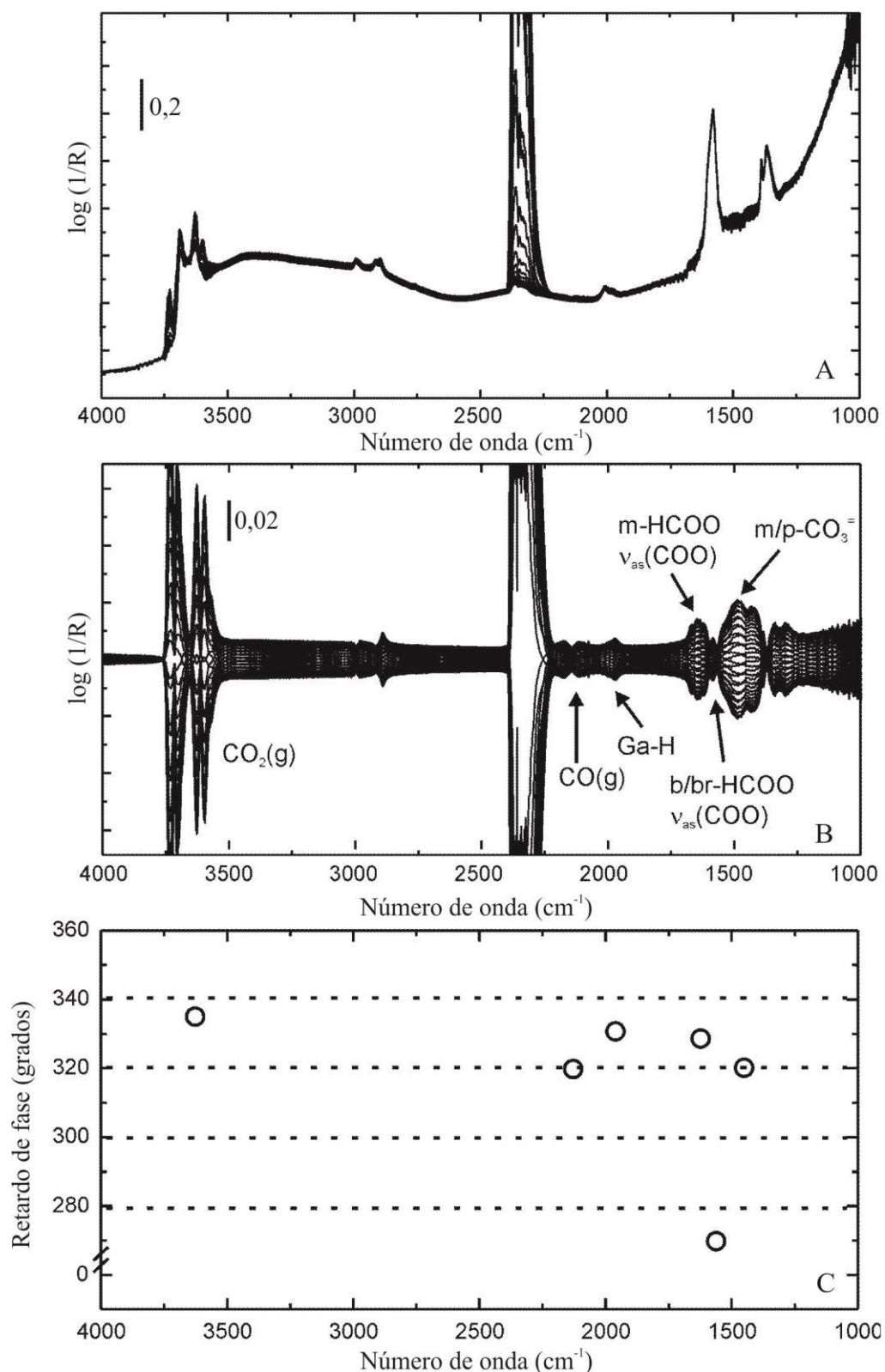


**Figura 6.2:** (A) Espectros de DRIFT en el dominio del tiempo durante un ciclo de c-MES de  $\text{CO}_2\text{-Ar}$  sobre  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (100 mL/min, 323 K,  $\omega=4,2$  mHz); (B) espectros en el dominio de la fase, luego de la demodulación por PSD (323 K); (C) espectros en el dominio de la fase, luego de la demodulación por PSD (523 K).

Para asignar e investigar en mayor profundidad el rol de estas especies en el mecanismo de reacción, se realizaron experimentos de c-MES sobre la muestra de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 523 K fluyendo alternativamente H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (1:1) a Ar y H<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> en un rango amplio de frecuencias. Los espectros en dominio del tiempo y la fase durante el cambio de H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> (1:1) a Ar se muestran en la Figura 6.3A y B, respectivamente. Los experimentos cambiando entre H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> se muestran en la Figura A.1 del Anexo.

Los espectros en dominio del tiempo muestran cambios muy pequeños en la bandas de carbonatos y formiatos en el tiempo. Las variaciones de la intensidad de las señales, debido a la modulación de la concentración, son difíciles de detectar en estos espectros. Para realizar un mejor análisis de los datos, se aplicó el método PSD a los espectros. Los espectros IR demodulados permite identificar fácilmente el cambio sincrónico de bandas de carbonatos alrededor de 1400 cm<sup>-1</sup> y especies Ga–H en 1980/2003 cm<sup>-1</sup>. Asimismo, se detectaron señales muy débiles de monóxido de carbono en fase gas (2175–2100 cm<sup>-1</sup>) producido por la reacción RWGS. Más aún, es posible realizar una identificación de especies formiatos con diferente coordinación superficial: formiatos monodentados (m-HCOO) [ $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}) = 1640 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CH}) = 1309 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO}) = 1272 \text{ cm}^{-1}$ ], formiatos puenteados (br-HCOO) [ $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}) = 1580 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CH}) = 1382 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO}) = 1362 \text{ cm}^{-1}$ ], y formiatos bidentados (b-HCOO) [ $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}) = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ] (ver Figura 6.3). Los detalles de la asignación de cada modo vibracional observado para los grupos formiatos con diferente coordinación superficial por medio de cálculos DFT y experimentos IR con marcado isotópico pueden encontrarse en la referencia [64].

Es necesario notar, que los espectros IR adquiridos utilizando MES-PSD permite la identificación de especies carbonáceas (HCOO y CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) basada en los modos de estiramiento C–O durante la reacción, los cuales son sensibles a la coordinación superficial de dichas moléculas. Por el contrario, en trabajos previos utilizando experimentos de DRIFT-SSITKA (utilizando cambios <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>), el análisis del transitorio de los grupos formiatos fue realizado en base a las señales  $\nu(\text{C–H})$ , las cuales son difíciles de correlacionar a una sola especie carbonato, como resultado del gran *background* presente en la región de carbonatos y la complejidad de esa estructura de bandas [65]. Como se mostrará a continuación, esta dificultad puede ser superada luego de la demodulación por PSD de los espectros obtenidos por c-MES y se puede obtener información detallada de la reactividad de cada grupo carbonato. Esto es una ventaja comparativa respecto a los experimentos de SSITKA.

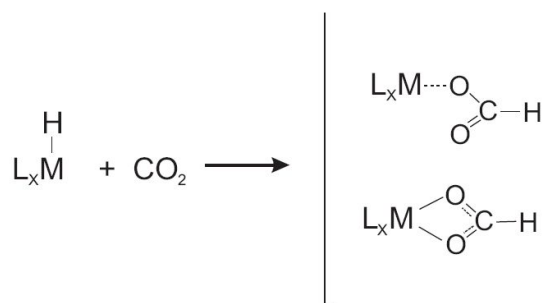


**Figura 6.3:** (A) Espectros de DRIFT en el tiempo durante un ciclo de c-MES de  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{-Ar}$  sobre  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (100 mL/min, 523 K,  $\omega = 4,2$  mHz); (B) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD; (C) retardo de fase ( $\varphi$ ) para bandas seleccionadas de:  $\text{CO}_2(\text{g})$  ( $3600 \text{ cm}^{-1}$ ), Ga-H ( $1980 \text{ cm}^{-1}$ ), m/p- $\text{CO}_3^-$  ( $1400 \text{ cm}^{-1}$ ), b-/br- HCOO ( $1600/1580 \text{ cm}^{-1}$ ), m-HCOO ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ) y CO(g) ( $2175 \text{ cm}^{-1}$ )

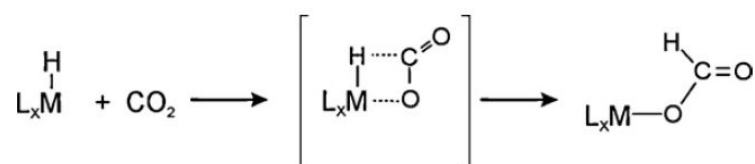
Los experimentos c-MES muestran que las especies carbonatos en  $1413\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  están, como era de esperar, en fase con el cambio en la presión parcial de  $\text{CO}_2(\text{g})$ , mientras, que Ga-H y los formiatos están en fase con el  $\text{H}_2(\text{g})$  (ver Figura 6.3). Los formiatos puenteados presentan señales de gran intensidad en los espectros en dominio del tiempo, la mayoría de los cuales son ligeramente afectados por la modulación de reactivos, y por lo tanto, se vuelven pequeñas en los espectros en dominio de la fase luego de la demodulación por PSD (Figuras 6.4A y B). A la inversa, las especies formiato monodentado son casi indetectables en los espectros en el dominio del tiempo, sin embargo son fácilmente visibles en los espectros en dominio de la fase.

Los espectros resueltos en la fase permiten seguir, selectivamente, las diferentes reactividades de las especies formiatos. En la Figura 6.3C se muestra el retardo de fase ( $\phi$ , es decir,  $\phi^{PSD}$  en la máxima amplitud – ver Capítulo 2) para algunas señales IR características:  $\text{CO}_2(\text{g})$  ( $3600\text{ cm}^{-1}$ ), Ga-H ( $1980\text{ cm}^{-1}$ ), m/p- $\text{CO}_3^{2-}$  ( $1400\text{ cm}^{-1}$ ), b-/br- HCOO ( $1600/1580\text{ cm}^{-1}$ ), m-HCOO ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{CO}(\text{g})$  ( $2175\text{ cm}^{-1}$ ). El análisis del retardo de fase de cada especie superficial indica que los grupos m-HCOO son rápidamente formados y descompuestos en CO, mientras que b-/br-HCOO parecen tener una menor velocidad de reacción,  $\phi = 325^\circ$  vs.  $\phi = 250^\circ$ , respectivamente. Más aún, solamente una parte muy menor de las bandas a  $1600/1580\text{ cm}^{-1}$  de b-/br- HCOO fue afectada por la modulación de las concentraciones de los reactivos, lo cual indica que la mayor parte de estas especies son espectadoras bajo estas condiciones de reacción.

La hidrogenación de  $\text{CO}_2$  ha sido ampliamente investigada utilizando catalizadores homogéneos como hidruros de aluminio y litio [66,67]. La reacción procede por medio de la inserción del hidruro del complejo del metal de transición en el átomo carbón electrofílico de la molécula de  $\text{CO}_2$  para producir un intermediario formiato:

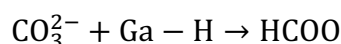


El reactivo de Schwartz,  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{Cl})$  [ $\text{cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ], también fue utilizado como un sistema modelo para estudiar la reacción [68-70]. El mecanismo de reacción se describe como un proceso concertado, donde la molécula de  $\text{CO}_2$  forma un enlace M-O, mientras que el hidruro es transferido al átomo de carbón [67]:

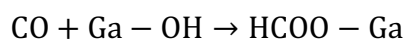


Asimismo, se han sugerido carbonatos y carboxilatos como intermediarios, por ejemplo, con el complejo  $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$  [67].

En esta reacción catalizada heterogéneamente sobre la superficie del óxido de galio, los grupos carbonatos, particularmente m/p- $\text{CO}_3^{2-}$ ; son hidrogenados a formiatos vía un ataque nucleofílico del hidruro de galio:



Luego, para completar el ciclo de reacción, los formiatos son descompuestos en  $\text{CO}(\text{g})$  y grupos hidroxilos superficiales ( $\text{Ga}-\text{OH}$ ), estos últimos reaccionan para dar agua. La reacción reversa, es decir, la inserción de  $\text{CO}(\text{g})$  en un grupo superficial  $\text{Ga}-\text{OH}$  fue estudiada previamente en nuestro grupo [71]:

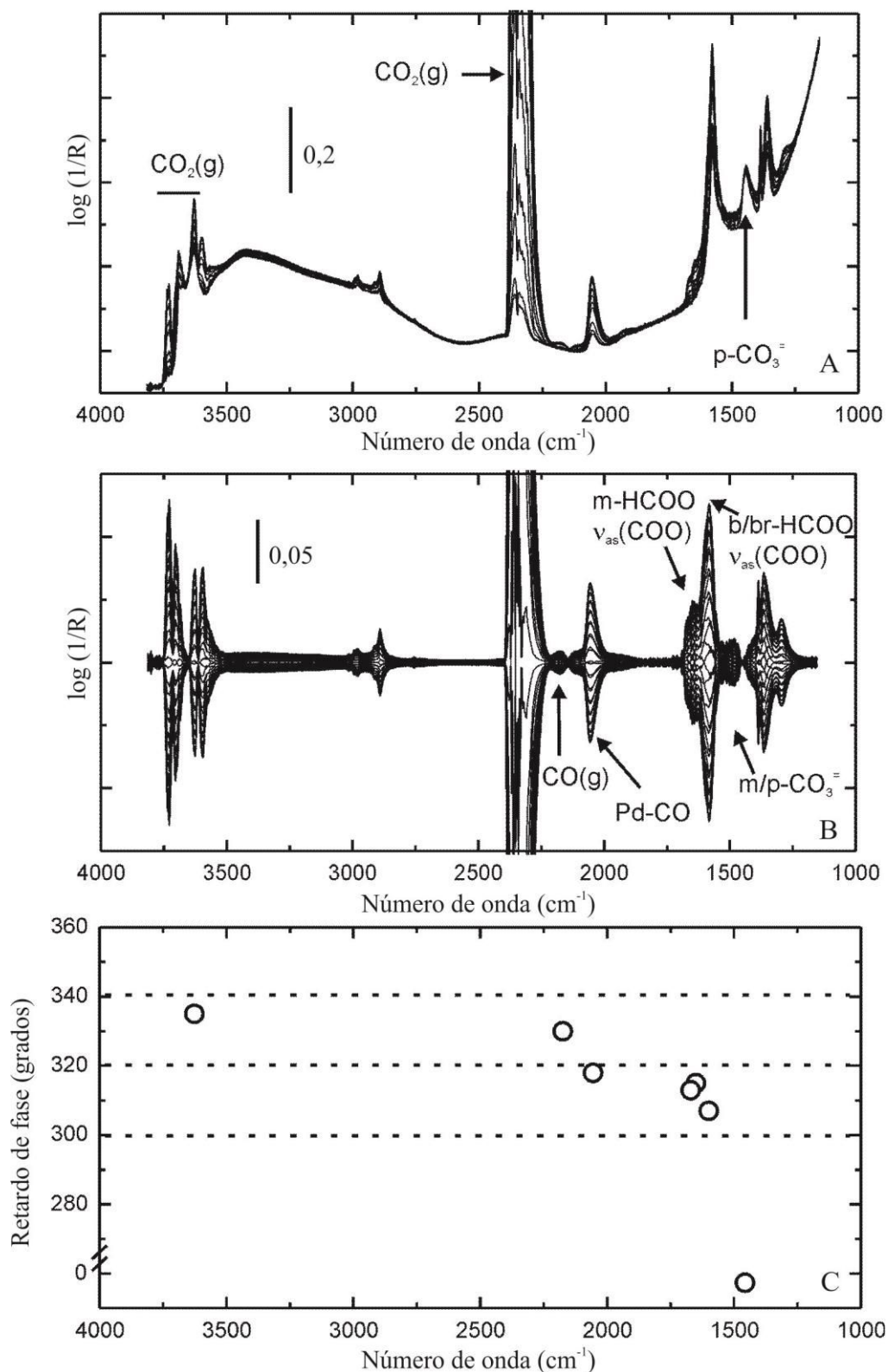


El formiato monodentado parece ser el intermediario más reactivo, mientras que los puenteados y bidentados se acumulan en la superficie y reaccionan lento.

### 6.3.1.2 Adsorción y reacción de hidrógeno y dióxido de carbono sobre $\text{Pd}(\text{Ga})/\text{Ga}_2\text{O}_3$

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las experiencias de c-MES similares a las de la sección anterior, pero ahora utilizando el catalizador  $\text{Pd}(\text{Ga})/\text{Ga}_2\text{O}_3$ . La adsorción de hidrógeno y dióxido de carbono mostró los mismos resultados que sobre el soporte desnudo (espectros no mostrados por brevedad). Por el contrario, los espectros obtenidos al estudiar la reacción RWGS presentaron diferencias significativas respecto al soporte solo. Los espectros de DRIFT tomados en condiciones de reacción de RWGS ( $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1/1$ , 523 K) sobre  $\text{Pd}(\text{Ga})/\text{Ga}_2\text{O}_3$  presentan varios picos convolucionados en la región de 1700-1100  $\text{cm}^{-1}$ . Para distinguir y caracterizar el rol de cada especie superficial en el mecanismo de reacción, se aplicaron modulaciones periódicas de la composición de gas a frecuencias crecientes (amplitudes decrecientes).





**Figura 6.4:** (A) Espectros de DRIFT en el tiempo durante un ciclo de c-MES de  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{-Ar}$  sobre  $\text{Pd}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  (100 mL/min, 523 K,  $\omega = 4,2$  mHz); (B) espectros en el dominio de fase luego de la demodulación PSD; (C) retardo de fase ( $\phi$ ) para bandas seleccionadas de:  $\text{CO}_2(\text{g})$  (3600  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{Pd-CO}$  (2056  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{m/p-CO}_3^-$  (1400  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{b-/br-HCOO}$  (1600/1580  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{m-HCOO}$  (1640  $\text{cm}^{-1}$ ) y  $\text{CO}(\text{g})$  (2175  $\text{cm}^{-1}$ )

En las Figuras 6.4A y B se muestran, como ejemplo, los espectros de DRIFT en el dominio del tiempo durante un ciclo completo de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> a Ar y los espectros en el dominio de la fase, luego de la demodulación; para un período completo, es decir, para  $\phi^{PSD}$  entre 0° y 360°, cada 10°. Los experimentos complementarios cambiando entre H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> se presentan en la Figura A.2 del Anexo.

Luego de la demodulación, las señales periódicas en los espectros resueltos en el tiempo son las únicas señales que permanecen en los espectros (Figura 6.4B). Así, es posible distinguir claramente entre las señales IR de m-/p-carbonatos (1450–1300 cm<sup>-1</sup>), b-/br-HCOO (1600/1580 cm<sup>-1</sup>), y m-HCOO (1660 cm<sup>-1</sup>), y monóxido de carbono en fase gas (ramas rotovibracionales P y Q ) y linealmente adsorbido sobre sitios paladio en las partículas de bimetalicas Pd-Ga, Pd-CO (2050 cm<sup>-1</sup>).

En la Figura 6.4C se muestra el retardo de fase ( $\phi$ ) para las señales IR características de: CO<sub>2</sub>(g) (3600 cm<sup>-1</sup>), CO(g) (2175 cm<sup>-1</sup>), Pd-CO (2056 cm<sup>-1</sup>), m/p-CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (1400 cm<sup>-1</sup>), b-/br-HCOO (1600/1580 cm<sup>-1</sup>) y m-HCOO (1640 cm<sup>-1</sup>). Como se observó sobre el soporte solo, el análisis de la evolución de la intensidad de los picos en el dominio de fases indica que los m/p-CO<sub>3</sub><sup>=</sup> son hidrogenados a especies formiatos monodentados, puenteados y bidentados. Los grupos formiatos son descompuestos para dar CO en fase gas, parte del cual puede re-adsorberse sobre las partículas metálicas. Sin embargo, la reacción de RWGS puede también proceder eficientemente sobre sitios de Pd o Pd-Ga [61,72] por medio de una ruta independiente, sin participación del soporte. El análisis PSD en la Figura 6.4C muestra que el retardo de fase para CO adsorbido, Pd-CO ( $\phi = 318^\circ$ ), es ligeramente superior que el de los formiatos, particularmente del m-HCOO ( $\phi = 313^\circ$ ). Esto sugiere, que el Pd-CO puede ser producido por reacción entre el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> sobre las partículas de metal.

Comparando la intensidad de las bandas IR de los intermediarios registrados sobre Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se presentan bandas más intensas de los intermediarios hidrogenados, *e.g.* HCOO, sobre el catalizador. Esto se debe a que la hidrogenación de los carbonatos superficiales a intermediarios formiatos es más eficiente en la presencia de las partículas metálicas. Las mediciones de actividad en condiciones de estado estacionario (20 h) mostraron que la velocidad de producción de CO fue  $3,6 \times 10^{-7}$  mol s<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> sobre Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Igualmente, la velocidad de producción de CO basado en los sitios metálicos (*turn-over frequency*: TOF) fue casi 10 veces más grande utilizando Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs Pd/SiO<sub>2</sub> (es decir, paladio soportado sobre un soporte "inerte"). Por lo tanto, la mayor parte de la reacción RWGS ocurre vía un mecanismo bi-funcional involucrando a las partículas metálicas y al soporte de galia. La mayor producción de CO en el Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es una consecuencia del aprovisionamiento eficiente de

---

hidrógeno atómica vía un mecanismo de *spillover* desde las partículas metálicas de paladio [73].

La hidrogenación de los intermediarios carbonaceos, *i.e.* carbonatos y formiatos, sobre catalizadores bifuncionales basados en partículas metálicas soportadas sobre óxidos metálicos vía *spillover* de hidrógeno fue ampliamente discutido en bibliografía [74,75]. Por ejemplo, Jung y Bell [76] utilizando Cu/ZrO<sub>2</sub> y Kalies et al. [77] utilizando Pt/ZrO<sub>2</sub>, mostraron que las especies CO<sub>3</sub><sup>=</sup> son hidrogenadas a HCOO mediante la provisión de hidrógeno vía la función metálica. En trabajos previos del grupo de INTEC, se realizó un estudio detallado de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol, como así también la descomposición de metanol, sobre un catalizador modelo de Pd/galia principalmente por medio de espectroscopia FTIR *in-situ* de transmisión [56,78]. Se demostró que este sistema trabaja como un sistema verdaderamente bifuncional, donde los intermediarios carbonáceos quimisorbidos sobre la galia son sucesivamente hidrogenados a metanol por medio de hidrógeno provisto vía *spillover* desde las partículas metálicas de paladio. En un trabajo, utilizando mezclas físicas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> y Pd/SiO<sub>2</sub>, se demostró que el hidrógeno atómico, H<sub>S</sub>, se generaba en las partículas metálicas de Pd soportadas sobre sílice y se movía (*spillover*) a las soportadas sobre galia, donde las especies carbonáceas eran luego hidrogenadas [56]. Por lo tanto, la gran concentración superficial de hidrógeno H<sub>S</sub> sobre el óxido de galio, provisto por las partículas metálicas vía un mecanismo *spillover*, permite una hidrogenación más eficiente de los carbonatos a formiatos.

En cuanto a la reactividad relativa de cada grupo formiato, un análisis cuidadoso del tiempo de retardo luego de la demodulación PSD de los espectros muestra que la estabilidad sigue el siguiente orden: m-HCOO ( $\phi = 315^\circ$ ) < b-HCOO ( $\phi = 307^\circ$ ) < br-HCOO ( $\phi = 303^\circ$ ). Este resultado experimental está en acuerdo con cálculos previos de DFT realizados sobre (1 0 0) $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [64]. En ese trabajo se calcularon las barreras de la interconversión de las diferentes especies formiatos (*i.e.* monodentados, bidentados y puenteados). Se encontró que m-HCOO puede cambiar la coordinación para formar formiatos bidentados y puenteados, que son las especies más estables.

El rol de las especies formiatos rápidas y/o lentas en la directa y reversa reacción de WGS fue abordado por algunos autores. Burch et al. [65] concluyeron que los formiatos son espectadores, o en el mejor de los casos, una ruta menor en metales (Pt, Au) soportados sobre CeO<sub>2</sub> y óxidos relacionados. Sin embargo, una reciente revisión del mismo grupo indicó que la contribución de los formiatos en el mecanismo de WGS sigue siendo controversial [79].

Los resultados presentados aquí mediante la utilización de experimentos de MES-PSD para estudiar a la reacción RWGS sobre el sistema Pd(Ga)/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, permite por primera vez en la literatura, tener acceso a la reactividad diferenciada de los diferentes grupos formiatos. Esto se debe a que en estas experiencias es posible seguir la evolución (en el dominio de fases) de las bandas características de  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  de los diferentes grupos formiatos superficiales. Como ya se mencionó, en trabajos anteriores por ejemplo empleando intercambio isotópico en experiencias de SSITKA [2,3], esta zona del espectro no pudo ser analizada “debido a la gran intensidad de los grupos carbonatos superficiales”, por lo tanto el seguimiento de la dinámica de los grupos formiatos se realizó a partir de la señal  $\nu(\text{CH})$  que es poco sensible a la coordinación superficial de estas especies. Por el contrario, los experimentos c-MES permiten concluir que los formiatos monodentados sobre la superficie de la galia son los intermediarios más activos, mientras que los puenteados y bidentados parecen ser intermediarios más lentos.

### **6.3.2 Estudio de la reacción de oxidación de CO sobre catalizadores de oro soportados**

#### **6.3.2.1 Oxidación de CO sobre Au-Ir/CeO<sub>2</sub>**

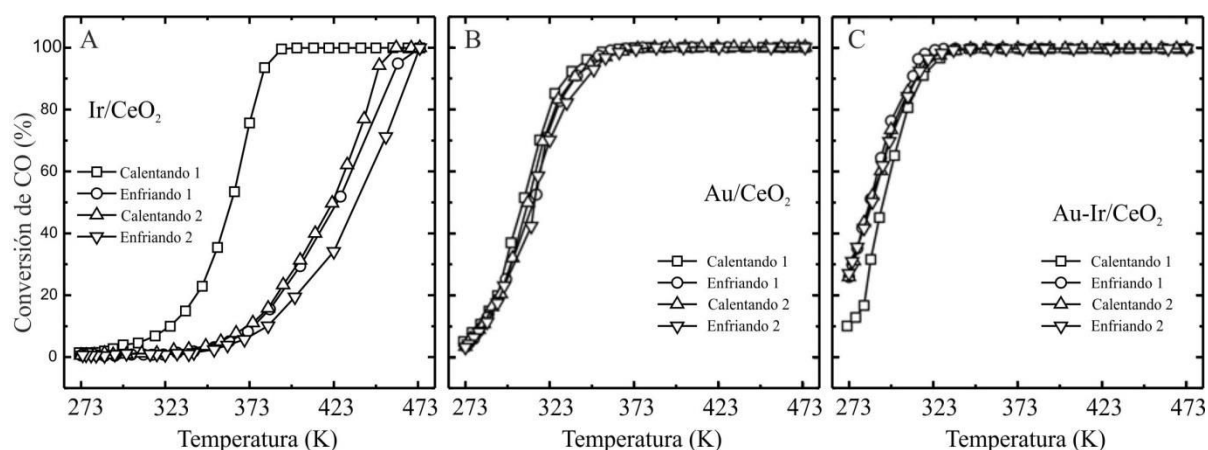
Los estudios de caracterización por microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM), junto con espectroscopia de dispersión de energía y espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X mostraron evidencias de la intimidad de la interacción de iridio-oro (ver Anexo).

Se evaluó la actividad catalítica para la oxidación de CO [CO(1%)+O<sub>2</sub>(1%)/He] en un microreactor de flujo pistón a presión atmosférica siguiendo curvas sucesivas de calentamiento-enfriamiento para determinar la estabilidad del catalizador bimetálico respecto de los monometálicos (Figura 6.5). Como se observa en la Figura 6.5A, el catalizador de iridio sufre una notable pérdida de actividad durante los ciclos de reacción, lo cual se atribuye a la oxidación parcial de las partículas [59]. La Figura 6.5B muestra la actividad del catalizador monometálico de oro/ceria, el cual presenta una alta actividad inicial alcanzando una conversión completa del CO a aproximadamente 368 K. El desempeño de este catalizador es similar al reportado para otros catalizadores de oro-ceria bajo condiciones similares de reacción [80]. Un análisis detallado de la evolución de la conversión durante los ciclos de reacción muestran que tuvo lugar algún tipo de desactivación ya que la temperatura para el 50% de conversión,  $T_{50}$ , se incrementó levemente desde 307 a 314 K.

El catalizador bimetálico Au-Ir/CeO<sub>2</sub> presentó la mayor actividad durante la primera rampa de reacción, mostrando un 10% de conversión de CO a 273 K, y alcanzando la conversión

completa a 323 K. Notablemente, durante los siguientes ciclos, la actividad se incrementó aun más, y se mantuvo estable en esos valores. La  $T_{50}$  fue de solo 287 K.

Resumiendo, para la oxidación de CO, las curvas de conversión vs temperatura (curvas de *light-off*) están desplazadas hacia menores temperaturas para el catalizador bimetalico de Au-Ir/CeO<sub>2</sub> respecto a los monometálicos, con una actividad relativa que siguió el siguiente orden: Au-Ir >> Au > Ir. Además el catalizador bimetalico fue más estable durante los ciclos de oxidación de CO, mostrando una sinergia entre ambos metales.



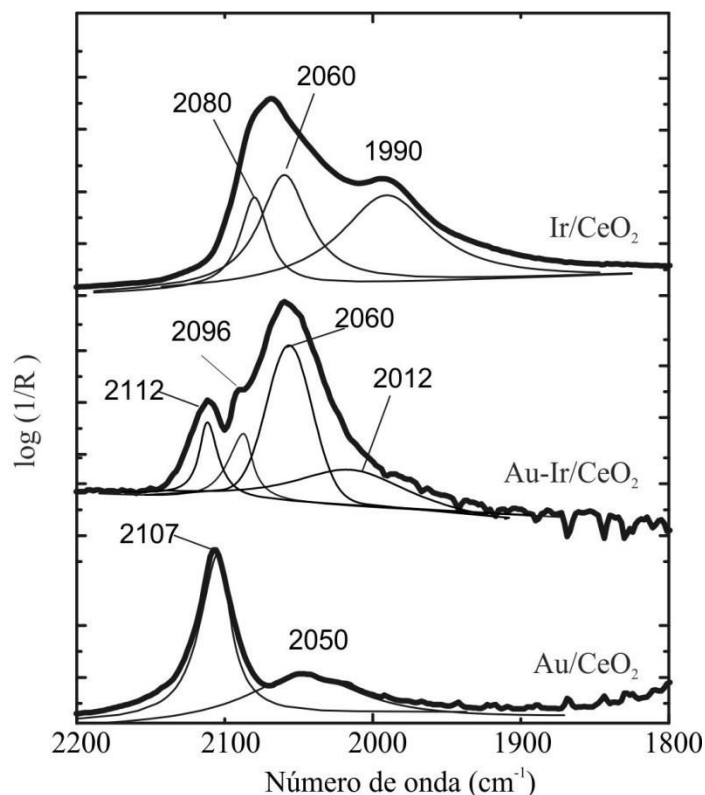
**Figura 6.5:** Evolución de la conversión de CO sobre los catalizadores de Ir/CeO<sub>2</sub> (A), Au/CeO<sub>2</sub> (B), y Au-Ir/CeO<sub>2</sub> (C) durante ciclos de calentamiento y enfriamiento. Condiciones de reacción: CO(1%)+O<sub>2</sub>(1%)/He, flujo total: = 100 mL/min, 50 mg de catalizador.

Para ayudar a entender la actividad catalítica superior de los catalizadores bimetalicos, se realizó una caracterización por medio de la adsorción dinámica de CO utilizando DRIFT. En la Figura 6.6 se muestran los espectros para los catalizadores reducidos, tomados bajo flujo de CO(1%)/He en estado estacionario en la celda a 308 K.

En el catalizador de Au/CeO<sub>2</sub>, se detectaron bandas en 2107 y 2050 cm<sup>-1</sup> que fueron asignadas a CO adsorbido sobre sitios de oro neutros (Au<sup>0</sup>) y cargado parcialmente negativo (Au<sup>δ-</sup>), respectivamente [81-83].

Luego de la adsorción de CO sobre el catalizador de Ir/CeO<sub>2</sub>, el espectro de IR exhibe dos picos superpuestos en 2080 y 2060 cm<sup>-1</sup>, y una banda ancha en 1990 cm<sup>-1</sup>. Las bandas deconvolucionadas de los catalizadores son anchas y simétricas, lo que sugiere la presencia de una amplia distribución de tamaños de partícula, como se mostró por TEM (ver Anexo). Debido al fuerte tratamiento reductor aplicado a los catalizadores (H<sub>2</sub>, 673 K, 2 h), estas bandas IR se asignan principalmente a CO sobre sitios Ir metálico. Luego, la banda intensa en ca, 2060 cm<sup>-1</sup> se asignó a especies CO linealmente adsorbidas sobre sitios Ir<sup>0</sup> de baja

coordinación [84-87], mientras que las bandas en 2080 and 1990  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron tentativamente a especies dicarbonilos,  $\text{Ir}(\text{CO})_2$ , [88,89]; aunque no se puede descartar una contribución de especies CO puenteadas [90,91].



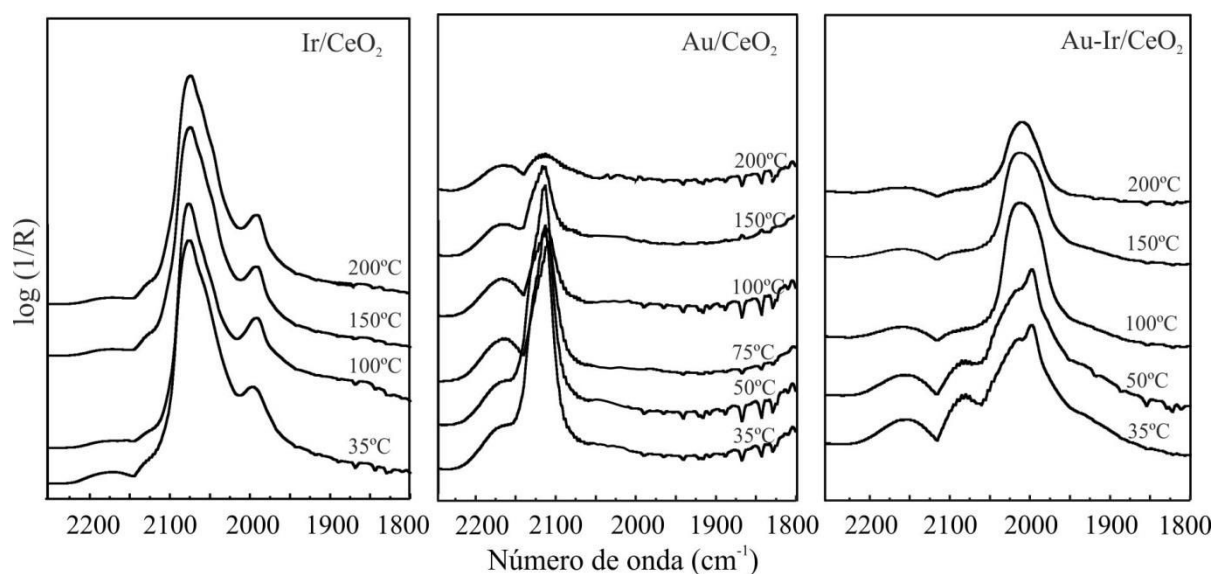
**Figura 6.6:** Espectros de DRIFT de CO adsorbido sobre  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$ ,  $\text{Au-Ir}/\text{CeO}_2$  y  $\text{Au}/\text{CeO}_2$  bajo flujo de  $\text{CO}(1\%)/\text{He}$  a 308 K (las señales de la fase gas fueron restadas de los espectros).

Notablemente, el espectro de DRIFT de CO adsorbido sobre el catalizador bimetalico no fue una combinación lineal de los monometálicos. La banda característica debida a especies  $\text{Au}^0\text{-CO}$  aparece en 2112  $\text{cm}^{-1}$ . Pueden resolverse otros picos en 2096, 2060 y 2012  $\text{cm}^{-1}$ . El hombro en 2096  $\text{cm}^{-1}$  puede ser asignado a sitios de oro de baja coordinación, debido a su aislamiento por los átomos de iridio, en un clúster o nanopartícula, o a sitios cargados parcialmente negativos en interacción con el soporte, como fue reportado previamente sobre un catalizador reducido de  $\text{Au}/\text{CeZrO}_2$  [92]. Por último, las bandas en 2060 y 2012  $\text{cm}^{-1}$  pueden ser asignadas a sitios de iridio (mayormente basado en su falta de reactividad, como se mostrará sigüientemente). La posición y forma de estas bandas fue diferente a las registradas en el catalizador monometálico. Esto puede ser debido a una perturbación/carga electrónica de los sitios de iridio, como consecuencia del contacto con oro. La "persistencia" de la banda IR

en  $2060\text{ cm}^{-1}$  en el catalizador bimetálico, sugiere que algunas partículas de iridio permanecen aparte de los cristalitas de oro sobre la superficie de  $\text{CeO}_2$  en este material.

Posteriormente, se tomaron espectros *in-situ* de DRIFT durante la oxidación de CO sobre los catalizadores investigados en incrementos de temperatura por etapas, cambiando el flujo de gases de  $\text{CO}(1\%)/\text{He}$  a la mezcla de reacción:  $\text{CO}(1\%)+\text{O}_2(1\%)/\text{He}$  (Figura 6.7). Las señales IR debido al CO adsorbido sobre iridio en el catalizador de  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$  solo mostraron pequeños cambios con la temperatura. El gran calor de adsorción de CO sobre sitios Ir ( $E_0 = 225\text{ kJ/mol}$  y  $E_1 = 115\text{ kJ/mol}$ ) es consistente con el alto cubrimiento observado hasta  $473\text{ K}$  [93]. Por el contrario, para el catalizador monometálico de  $\text{Au}/\text{CeO}_2$  sólo la banda a  $2110\text{ cm}^{-1}$  permanece luego de cambiar de  $\text{CO}(1\%)/\text{He}$  a la mezcla de reacción a  $308\text{ K}$ . Este pico pierde intensidad con el aumento de la temperatura.

El espectro adquirido luego de cambiar de  $\text{CO}(1\%)/\text{He}$  a la mezcla de reacción sobre el catalizador de  $\text{Au-Ir}/\text{CeO}_2$  mostró las mismas bandas asignadas previamente a CO adsorbido sobre los sitios de oro e iridio. Al calentar, las bandas del CO sobre Au ( $2107$  y  $2090\text{ cm}^{-1}$ ) disminuyen, mientras que las de CO sobre iridio en  $2040\text{ cm}^{-1}$  permanecen sin alteraciones, aunque se observa un cambio en su forma.

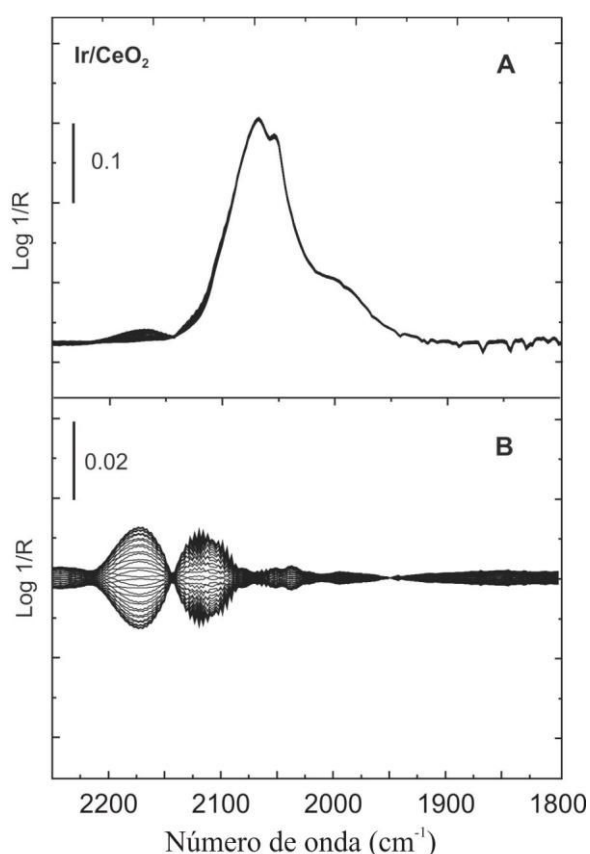


**Figura 6.7:** Espectros *in-situ* de DRIFT durante la oxidación de CO sobre los catalizadores de  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$ ,  $\text{Au}/\text{CeO}_2$ , y  $\text{Au-Ir}/\text{CeO}_2$  para distintas temperaturas. Condiciones de reacción  $\text{CO}(1\%)+\text{O}_2(1\%)/\text{He}$ , caudal total =  $100\text{ mL/min}$ ,  $50\text{ mg}$  de catalizador.

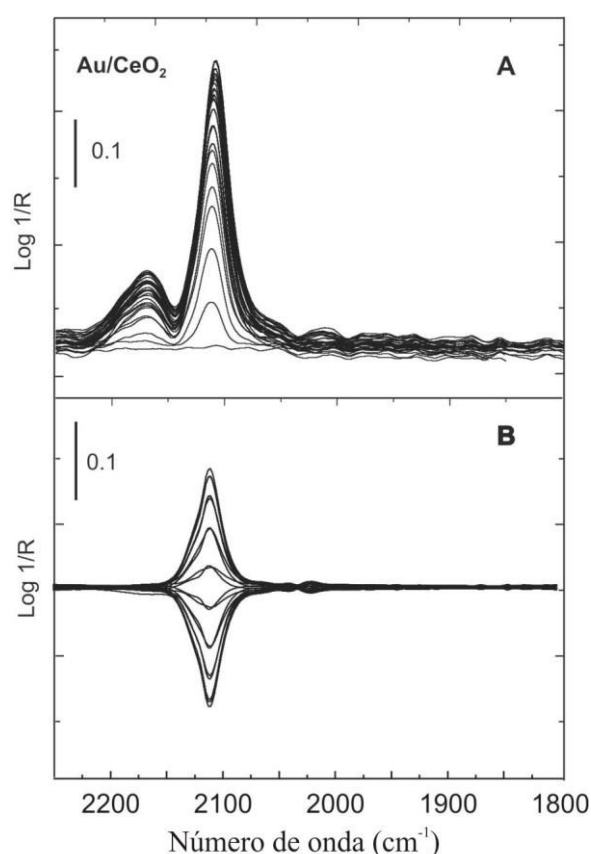
Resulta claro que obtener información cinética relevante sobre la reactividad de las especies adsorbidas de los espectros obtenidos bajo estado estacionario, incluso utilizando diferentes temperaturas, es muy difícil. Particularmente, es imposible distinguir entre intermediarios y

espectadores. Por esta razón, se realizaron experimentos c-MES para investigar la dinámica de la reactividad de las especies de CO adsorbidas. En la Figura 6.8A se muestran los espectros en el dominio del tiempo durante un ciclo completo, 60 s, durante el cambio de CO(1%)/He a O<sub>2</sub>(1%)/He sobre el catalizador de Ir/CeO<sub>2</sub> a 308 K. Como se dijo anteriormente, el catalizador de Ir monometálico mostró una baja actividad a esta temperatura, por eso, prácticamente no se observan cambios en las bandas de absorción del CO. Consecuentemente, en los espectros en dominio de la fase (Figura 6.9B), luego de la demodulación por PSD, solo se observa el cambio en las señales de CO en fase gas.

En las Figuras 6.9A y B se muestran los espectros en dominio de tiempo y de fase para el catalizador monometálico de Au/CeO<sub>2</sub> durante el experimento de c-MES. La señal de CO adsorbido sobre sitios de oro metálicos (2110 cm<sup>-1</sup>) se ve claramente afectada por el intercambio periódico de reactivos. Adicionalmente, se observó la producción de CO<sub>2</sub> (2350 cm<sup>-1</sup>) en fase gas (no mostrado). Notablemente, las bandas a baja frecuencia asignadas a especies Au<sup>δ</sup>-CO no se presentan luego de la exposición a la mezcla de reacción.



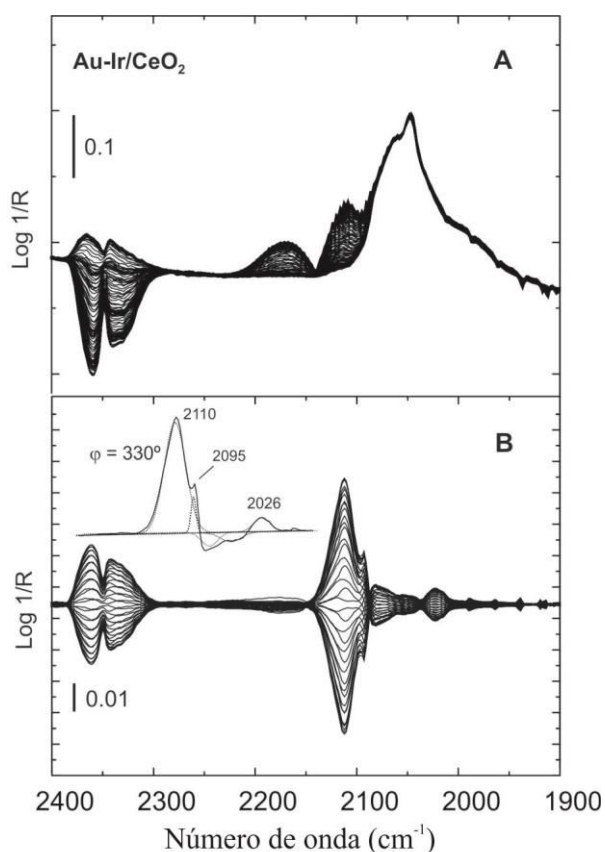
**Figura 6.8:** (A) Espectros de DRIFT en dominio del tiempo durante un ciclo de c-MES cambiando de CO(1%)/He a O<sub>2</sub>(1%)/He sobre Ir/CeO<sub>2</sub> (100 mL/min, 308 K,  $\omega = 8.33$  mHz); (B) espectros en dominio de la fase luego de la demodulación.



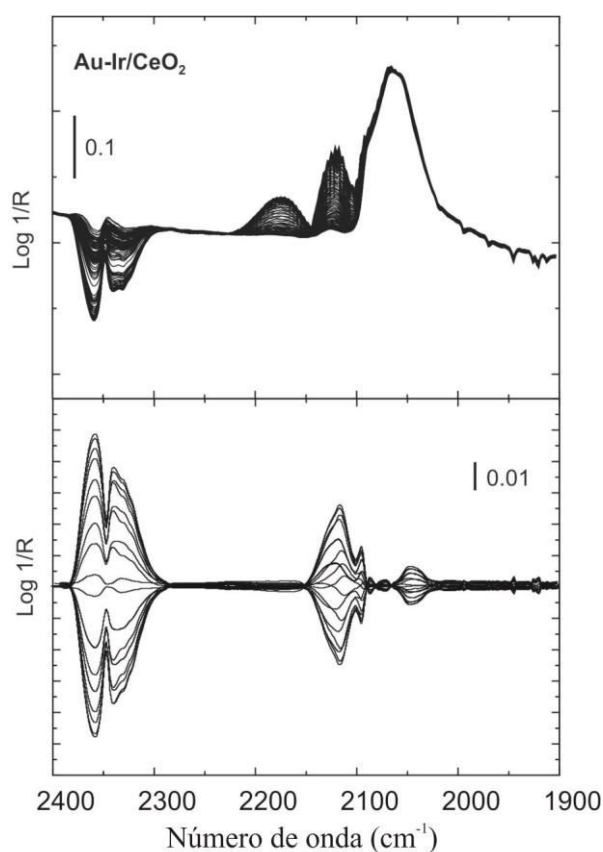
**Figura 6.9:** (A) Espectros DRIFT resueltos en el tiempo durante un ciclo de c-MES cambiando de CO(1%)/He a O<sub>2</sub>(1%)/He sobre Au/CeO<sub>2</sub> (100 mL/min, 308 K,  $\omega = 8.33$  mHz); (B) espectros en el dominio de la fase, luego de la demodulación PSD.



En el catalizador bimetalico Au-Ir/CeO<sub>2</sub>, el más activo y estable, los resultados son más complejos de interpretar. Como se muestra en la Figura 6.10A, los espectros en el dominio del tiempo muestran una combinación de bandas, de las cuales la mayor parte permanece constantes al cambiar de reactivos. Sin embargo, luego del análisis por PSD, los espectros en el dominio de la fase (Figura 6.10B) permiten discernir cuales señales se ven afectadas por la perturbación. En este caso, puede apreciarse que las señales asignadas a sitios de Ir en ca. 2060 cm<sup>-1</sup> permanecen constantes, es decir, que las especies Ir-CO no fueron oxidadas, y por lo tanto, son meros espectadores de la reacción a esta temperatura. Esta última observación apoya la asignación anterior de esta banda (Figura 6.6). Al contrario, como en el sistema monometálico de oro, las especies Au<sup>0</sup>-CO (en 2110 cm<sup>-1</sup>) participan en la reacción. Adicionalmente, se observan nuevas bandas en 2095 cm<sup>-1</sup> (hombro) y en 2026 cm<sup>-1</sup>, las cuales están en sincronización con la producción de CO<sub>2</sub>(g). Estos últimos picos pueden ser asignados a sitios de oro de baja coordinación y/o cargados negativamente (ver inserto Figura 6.10 ).



**Figura 6.10:** (A) Espectros DRIFT en el dominio del tiempo durante un ciclo cambiando de CO(1%)/He a O<sub>2</sub>(1%)/He sobre Au-Ir/CeO<sub>2</sub> (100 mL/min, 308 K,  $\omega = 8.33$  mHz); (B) espectros en dominio de la fase, luego de la demodulación PSD.



**Figura 6.11:** (A) Espectros DRIFT en el dominio del tiempo durante un ciclo cambiando de CO(1%)+O<sub>2</sub>(1%)/He a He sobre Au-Ir/CeO<sub>2</sub> (100 mL/min, 308 K,  $\omega = 8.33$  mHz); (B) espectros en dominio de la fase, luego de la demodulación PSD.

Se realizó un experimento adicional de c-MES, en el cual la mezcla de reacción  $\text{CO}(1\%) + \text{O}_2(1\%)/\text{He}$  se cambió periódicamente con He puro. En las Figuras 6.12A y B se muestra que la evolución de las señales en 2110, 2095 and 2026  $\text{cm}^{-1}$  son similares a las anteriores. Se obtuvieron resultados análogos al realizar experimentos de c-MES sobre el catalizador de Au-Ir/CeO<sub>2</sub> a 353 K (ver Figura A.7 del Anexo).

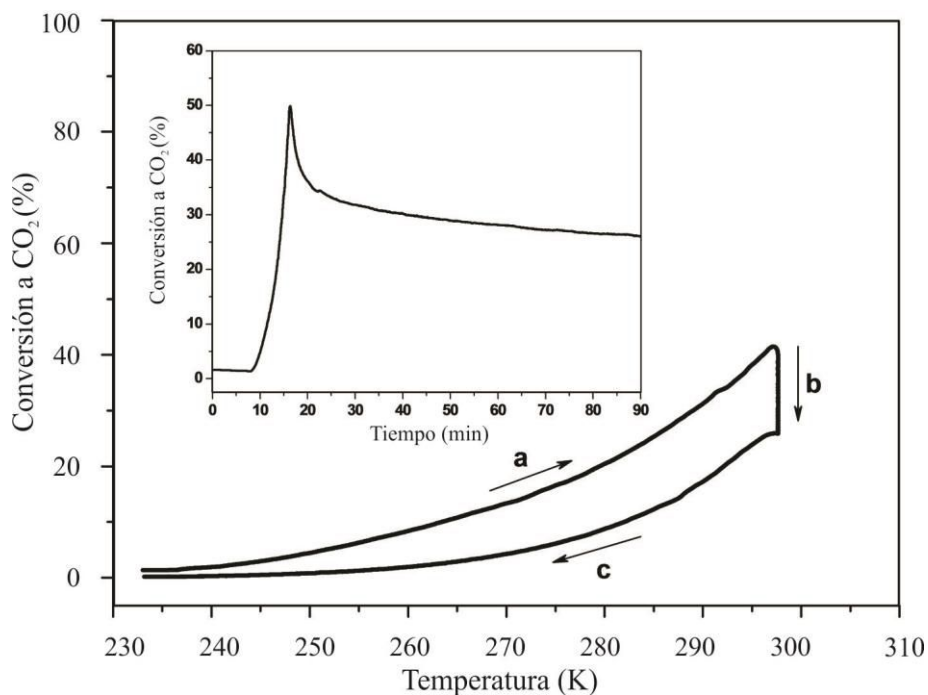
Goodman et al. mostraron que films de oro (estructuras mono- y bicapas) crecidos en TiO<sub>2</sub> reducido exhibieron una muy alta actividad en la oxidación de CO [94,95]. Esta observación, les permitió concluir que las especies de oro cargadas negativamente juegan un rol importante en la reacción. Se arribaron a conclusiones similares en estudios llevados a cabo sobre catalizadores de partículas de oro soportadas sobre MgO y CeO<sub>2</sub> [96,97]. Resultados análogos se obtuvieron en los experimentos c-MES DRIFT para la oxidación de CO sobre Au/CeZrO<sub>2</sub> como se mostrará en la sección siguiente. Allí, las bandas IR debajo de 2100  $\text{cm}^{-1}$  se asignan también a CO adsorbido sobre clústeres de oro con carga negativa, Au<sup>δ-</sup>, los cuales son altamente reactivos para la oxidación de CO.

Los resultados presentados aquí para oro-iridio prueban que se producen sitios catalíticos extras en el catalizador bimetalico Au-Ir/CeO<sub>2</sub>, en adición a las usuales especies activas Au<sup>o</sup>-CO (2110  $\text{cm}^{-1}$ ). Estos sitios activos adicionales pueden producirse y estabilizarse por la estrecha interacción entre el oro y el iridio, explicando el aumento de actividad y estabilidad del sistema bimetalico. Nuevamente, la detección selectiva de intermediarios reactivos fue posible gracias a la implementación de experimentos c-MES-PSD.

#### **6.3.4 Estudio de la oxidación de CO y desactivación reversible sobre Au/Ce<sub>0,62</sub>Zr<sub>0,38</sub>O<sub>2</sub>**

Finalmente, en esta sección se presentan los resultados obtenidos al estudiar por DRIFT, mediante experiencias de transitorio a alta velocidad de adquisición espectral y c-MES, la oxidación de CO sobre un catalizador de oro soportado sobre un óxido mixto de cerio-zirconio, Au/CZ.

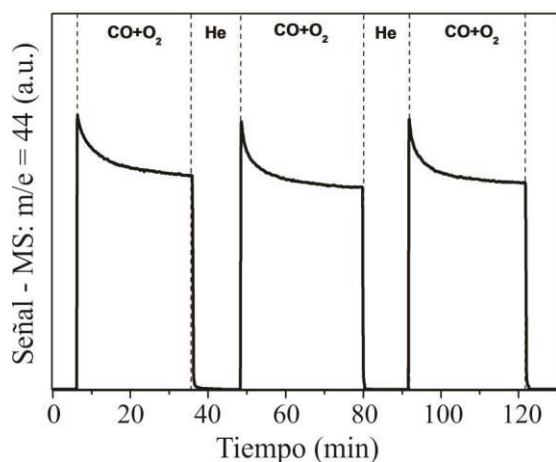
Este catalizador modelo ha sido ampliamente caracterizado química y estructuralmente. Particularmente, se ha estudiado exhaustivamente sus características nano-estructurales mediante el empleo de técnicas específicas de microscopia electrónica de transmisión, tales como HAADF, EDS, y reconstrucción 3D por tomografía [51,52,54,98,99].



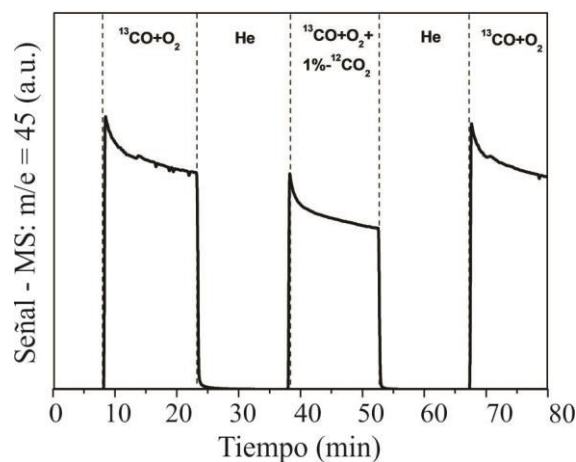
**Figura 6.12:** Curva de conversión-temperatura correspondiente a la siguiente secuencia: (a) calentando de 233 K a 298 K (10 K/min), (b) etapa isotérmica a 298 K por 30 minutos, y (c) enfriamiento de 298 K a 233 K. La Figura inserta muestra la evolución de CO<sub>2</sub> en el tiempo a 298 K (etapa b).

El catalizador de Au/CZ posee una  $T_{50}$  (50% de conversión de CO) de 295 K y alcanza conversión total a 353 K [23]. No obstante, este catalizador sufre una desactivación o inhibición parcial de la oxidación de CO como se discute a continuación. En la Figura 6.12 se muestra un experimento llevado a cabo bajo condiciones de reacción durante el calentamiento desde 233 hasta 298 K seguido por una etapa isotérmica a 298 K durante 30 min, y finalmente el enfriamiento desde 298 K a 233 K (10 K/min). Como se observa en la figura ocurre una desactivación a temperatura ambiente con una caída significativa en la conversión de CO, desde 45% a 25% a 298 K. Un registro similar de este proceso de desactivación se observó al realizar cambios en la composición de reacción como se presenta en la Figura 6.13. Allí se observa que al ingresar la mezcla de reacción la conversión a CO<sub>2</sub> pasa por máximo y luego se estabiliza en una conversión menor. Si se barre la celda con He y vuelve a alimentar con mezcla de reacción este comportamiento se repite (*i.e.* es un proceso reversible). Más aún, si la alimentación contiene CO<sub>2</sub>, se observa una inhibición mayor en la actividad con respecto a una mezcla sin CO<sub>2</sub> (Figura 6.14). Nuevamente, este proceso de desactivación parcial es reversible. Notar que este experimento se llevó a cabo empleando una alimentación de <sup>13</sup>CO(1%)+O<sub>2</sub>(0.6%) con agregado de <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> para diferenciar el producto de reacción por espectrometría de masas. Los datos obtenidos de la caracterización nano-estructural por HR-

TEM, pre- y post-reacción, permitieron descartar esta desactivación se deba a sinterización o cambios morfológicos en el catalizador.



**Figura 6.13:** Oxidación de CO sobre el catalizador de Au/CZ a 308 K ((1%)CO + (0,6%)O<sub>2</sub>/He, 100 mL/min) en función de cambios consecutivos de He puro (60 mL/min, 15 min) a la mezcla de reacción (30 min). Tomado de la referencia [55].



**Figura 6.14:** Efecto de la co-alimentación de <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> en la mezcla de reacción ((1%)<sup>13</sup>CO + (0,6%)O<sub>2</sub> + (1%)<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>) durante cambios consecutivos de mezcla de reacción a He puro. Tomado de la referencia [55].

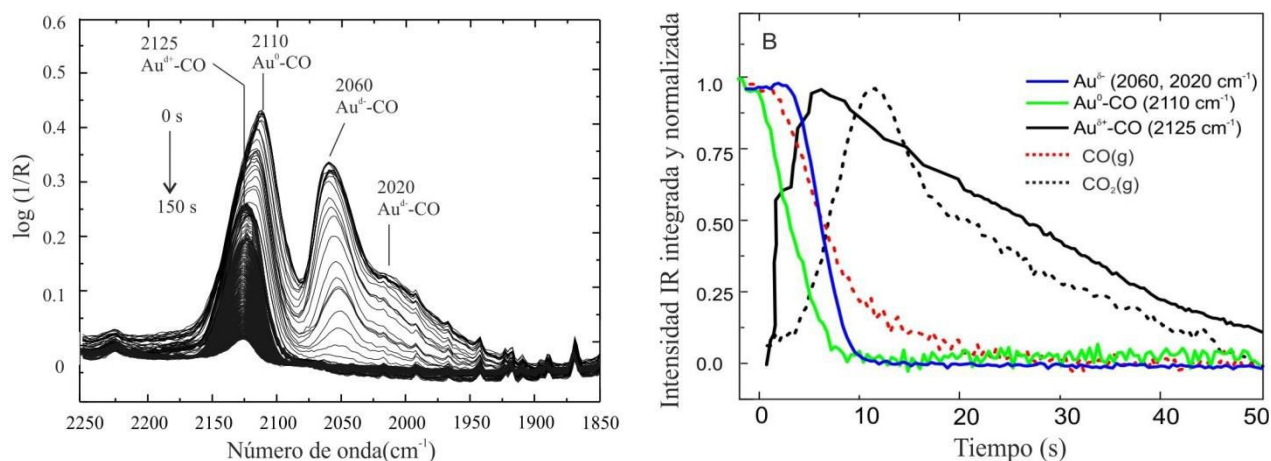
Debido a que la oxidación de CO es una reacción altamente exergónica (irreversible), todas estas observaciones llevaron a concluir que la presencia de CO<sub>2</sub>, tanto como producto de la reacción como agregado ex-profeso en la alimentación, debe estar inhibiendo alguna etapa del mecanismo de reacción [55,100].

Para contribuir al entendimiento de este proceso de inhibición se realizaron estudios por DRIFT.

### 6.3.4.1 Oxidación transitoria de las especies de CO

Para obtener información directa del origen de la inhibición del CO<sub>2</sub> sobre el catalizador de Au/CZ, se realizaron experimentos DRIFT resueltos en el tiempo a alta velocidad de adquisición espectral (1 espectro/0.3 s). En la Figura 6.15A se muestran los espectros de DRIFT tomados luego de cambiar de flujo de (1%)CO/He a (0,6%)O<sub>2</sub>/He a 308 K. Bajo flujo de (1%)CO en estado estacionario en la celda (t = 0), se presentan una serie de señales debido al CO adsorbido sobre el oro en 2107, 2060 y 2015 cm<sup>-1</sup>. (Notar que se restaron cuidadosamente las bandas P y R del CO en fase gas para facilitar la observación de las señales IR). Estos picos pueden asignarse como sigue: la banda alrededor de 2110 cm<sup>-1</sup> es típica del modo de estiramiento del CO, ν(CO), linealmente adsorbido sobre sitios de oro

metálico,  $\text{Au}^0$  [51,82,83]; por otro lado, las bandas debajo de  $2100\text{ cm}^{-1}$  pueden ser asignadas a CO adsorbido sobre clusters de oro negativamente cargados,  $\text{Au}^{\delta-}$  [95,96]. Este desplazamiento hacia bajas frecuencias, respecto de la banda de  $\text{Au}^0\text{-CO}$ , puede explicarse por la donación del Au al orbital antienlace  $2\pi^*$  [96,102]. Fielicke et al. [101] encontraron una relación aproximadamente lineal entre el desplazamiento hacia el rojo de los espectros de vibración de CO adsorbido sobre clúster de oro con carga negativa y la densidad de carga en el clúster, por ejemplo  $\text{Au}_n(\text{CO})_m^-$  ( $m, n < 14$ ) se desplaza desde  $2062\text{ cm}^{-1}$  para el grupo de  $n = 2$  a  $1995\text{ cm}^{-1}$  para el clúster con  $n = 14$ . El origen de los sitios de oro cargados negativamente sobre catalizadores de oro soportados ha sido interpretado como una transferencia de carga desde los *centros de color* o centro F (vacantes de oxígeno) en la superficie de óxido a los clúster de oro. La transferencia electrónica desde óxidos parcialmente reducidos, tales como  $\text{TiO}_2$  o  $\text{MgO}$  a átomos, clúster o *films* de oro ha sido corroborada experimental y teóricamente [96,102,103].



**Figura 6.15:** (A) Espectros de DRIFT resueltos en el tiempo (1 espectro/0.39 s) tomados luego del cambio de flujo de gases de (1%)CO/He ( $t=0$ ) a (0,6%) $\text{O}_2$ /He (308 K. Caudal total: 100 mL/min. (B) Evolución en el tiempo de las señales IR seleccionadas.

Luego de cambiar el flujo de gases de (1%)CO a (0,6%) $\text{O}_2$ , la evolución de los espectros IR muestra que las bandas a baja frecuencia son rápidamente consumidas y se produce  $\text{CO}_2(\text{g})$  (señales alrededor de  $2350\text{ cm}^{-1}$ , no mostradas), mientras que la banda a  $2110\text{ cm}^{-1}$  decrece y una nueva banda a  $2125\text{ cm}^{-1}$  crece y luego decrece lentamente. Se siguió la evolución en el tiempo de las bandas solapadas, luego de una deconvolución utilizando funciones de Lorentz, las cuales se presentan en la Figura 6.15B. Como se aprecia en esta figura, las bandas a  $2060$  y  $2020\text{ cm}^{-1}$  decrecen al mismo tiempo que se genera  $\text{CO}_2(\text{g})$  y mientras el  $\text{CO}(\text{g})$  es barrido de la celda. Al mismo tiempo, se registra el rápido consumo de la banda la banda en  $2110\text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup> a la vez que surge una banda a  $2125\text{ cm}^{-1}$ , alcanzando el máximo en 6 s, y luego decae lentamente. Cabe notar, que cuando se cambió de CO/He a He puro, no se observó el corrimiento de la señal a  $2110\text{ cm}^{-1}$ , solo su lento decaimiento (espectros no mostrados).

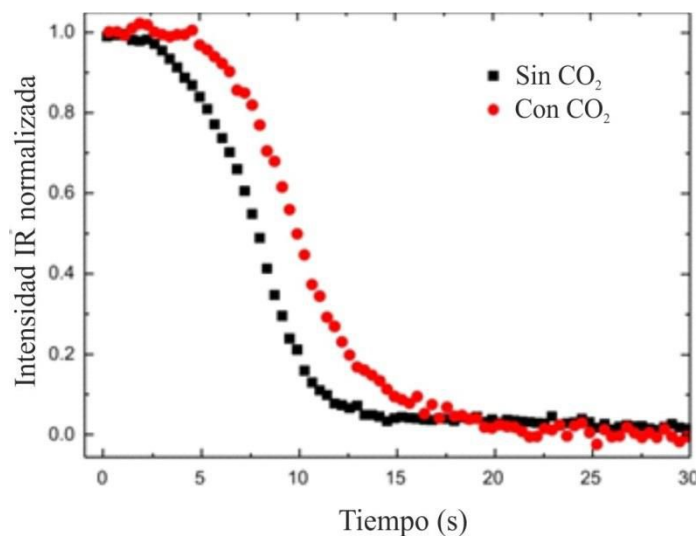
La banda en  $2125\text{ cm}^{-1}$  se asigna, generalmente, a CO adsorbido sobre sitios de oro cargados positivamente  $\text{Au}^{\delta+}$  ( $0 < \delta < 1$ ) [102]. Boccuzzi y co-autores también han atribuido esta banda a la interacción de oxígeno y monóxido de carbono co-adsorbidos sobre las partículas de oro  $\text{Au}^{\delta+}$ -CO [81-83]. Muy recientemente, Yates y co-autores [36,37], utilizaron mediciones IR y cálculos DFT, y asignaron una banda en  $2126\text{ cm}^{-1}$  a CO adsorbido sobre  $\text{Au}^{\delta+}$  ( $\delta = 0.1\text{--}0.3$ ) con átomos de O que aumentan inductivamente la carga positiva de los átomos de Au en las partículas de oro. Además, los cálculos de DFT mostraron que esta carga positiva influye directamente en la frecuencia de vibración del CO adsorbido sobre estos sitios de Au electropositivos en  $+14\text{--}23\text{ cm}^{-1}$ , en un acuerdo excelente con el corrimiento de  $+20\text{ cm}^{-1}$  observado experimentalmente (de  $\sim 2106$  a  $\sim 2126\text{ cm}^{-1}$ ). Más aún, estos autores mostraron que las bandas en  $2126$  y  $2110\text{ cm}^{-1}$  pueden ser inter convertidas como un resultado de la adsorción o desorción de átomos de O. Por lo tanto la banda registrada a  $2125\text{ cm}^{-1}$  se asigna a especies O- $\text{Au}^{\delta+}$ -CO.

Siguiendo la evolución de las señales integradas en  $2110$  y  $2125\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Au}^0$ -CO y O- $\text{Au}^{\delta+}$ -CO, respectivamente, se observa que la primer señal decae a la misma velocidad que la segunda es formada, *i.e.*  $t < 5$  s, pero sin producción de  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Este resultado apunta a una interconversión de ambas bandas debido a la carga positiva adquirida por los sitios de oro durante la quimisorción de  $\text{O}_2$  [36,37]. Luego, el CO sobre sitios  $\text{Au}^{\delta+}$  reacciona lentamente decayendo en cerca de 100 s. Es importante remarcar aquí que la observación y seguimiento temporal de las especies O- $\text{Au}^{\delta+}$ -CO ( $2125\text{ cm}^{-1}$ ) sólo es posible mediante la adquisición de espectros IR a alta velocidad.

Así, se puede concluir que el CO adsorbido sobre clústeres cargados negativamente ( $2060$  y  $2020\text{ cm}^{-1}$ ) son las especies adsorbidas más reactivas, mientras que el CO adsorbido sobre sitios de oro cargados positivamente mostró una reactividad más lenta. Consistentemente, durante la reacción en estado estacionario monitoreada por DRIFT, sólo se registró una banda en  $2125\text{ cm}^{-1}$ . Luego de cambiar de la mezcla de reacción a  $(0,6\%) \text{O}_2/\text{He}$ , a esta banda le tomó ca. 70 s ser consumida (espectros no mostrados).

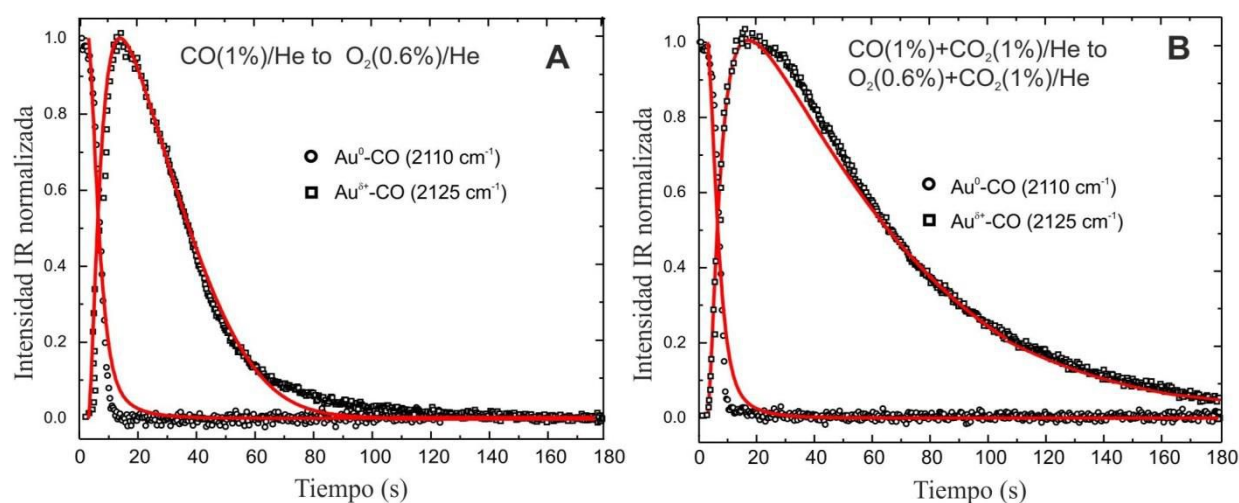
Seguidamente se, se estudió el efecto de la co-adición de  $\text{CO}_2$  en la reactividad de las especies de CO adsorbido en una serie de experimentos transitorios, intercambiando de  $(1\%) \text{CO} + (1\%) \text{CO}_2/\text{He}$  a  $(0,6\%) \text{O}_2 + (1\%) \text{CO}_2/\text{He}$  en el rango de temperatura de  $293\text{--}323\text{ K}$ . En la Figura 6.16 se compara la evolución de las bandas a  $2060$  y  $2020\text{ cm}^{-1}$ , con y sin  $\text{CO}_2$ . Así, se

observó una disminución en la velocidad de oxidación de  $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$  cuando se co-alimentó  $\text{CO}_2$  en la corriente.



**Figura 6.16:** Evolución de las señales de  $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$  ( $2060$  y  $2020\text{ cm}^{-1}$ ) luego del cambio del flujo de gases de  $(1\%)\text{CO}/\text{He}$  ( $t=0$ ) a  $(0.6\%)\text{O}_2/\text{He}$ , a  $308\text{ K}$ , con y sin  $(1\%)\text{CO}_2$ .

A su vez, en la Figura 6.17A y B se muestra la evolución de las especies de  $\text{Au}^0\text{-CO}$  y  $\text{Au}^{\delta+}\text{-CO}$ . Como se observa en la figura, la presencia de  $\text{CO}_2(\text{g})$  no modifica la conversión de  $\text{Au}^0\text{-CO}$  ( $2110\text{ cm}^{-1}$ ) a  $\text{Au}^{\delta+}\text{-CO}$  ( $2125\text{ cm}^{-1}$ ),  $t < 5\text{ s}$ ; pero se registra un fuerte retardo en el consumo de  $\text{Au}^{\delta+}\text{-CO}$  cuando el  $\text{CO}_2$  es co-alimentado.



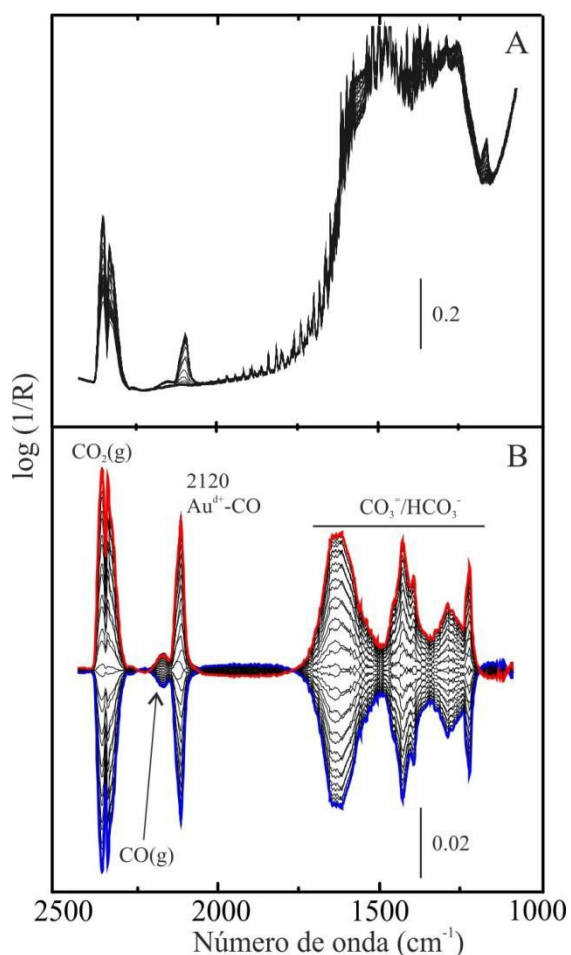
**Figura 6.17:** Evolución de las señales de  $\text{Au}^0\text{-CO}$  y  $\text{Au}^{\delta+}\text{-CO}$  luego del cambio de flujo de gas de  $(1\%)\text{CO}/\text{He}$  ( $t=0$ ) a  $(0.6\%)\text{O}_2/\text{He}$  ( $100\text{ mL}/\text{min}$ ,  $308\text{ K}$ , sin (A) y con  $(1\%)\text{CO}_2$  (B). Las líneas continuas muestran el mejor ajuste de los resultados utilizando el modelo descrito en el texto.

### 6.3.4.2 Rol de las especies carbonáceas adsorbidas: c-MES

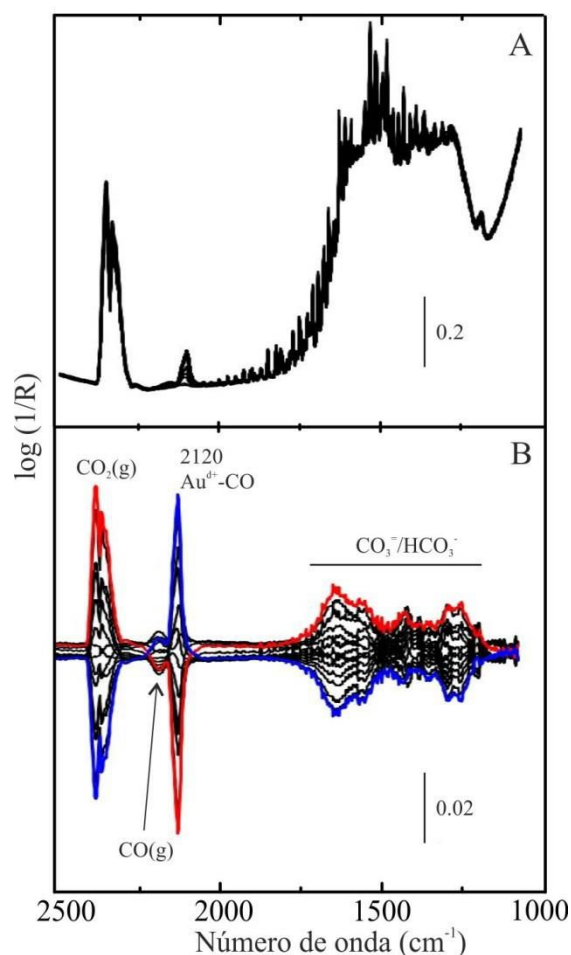
Los resultados de reactividad y los de transitorio por DRIFT indican que la presencia de CO<sub>2</sub> en la fase gas puede inhibir alguna parte del mecanismo de la oxidación de CO en el catalizador de Au/CZ. Es bien conocido, que los óxidos mixtos de ceria-zirconia adsorben CO<sub>2</sub>, formando una variedad de especies carbonatos superficiales [51].

Los espectros DRIFT colectados en ee durante la oxidación de CO y durante los experimentos transitorios (*i.e.* CO a O<sub>2</sub>) presentan bandas muy intensas y altamente solapadas en la región de carbonatos (1800-1000 cm<sup>-1</sup>). Por lo tanto, es difícil obtener información directa relativa a los grupos superficiales (adsorción reversible e irreversible), que pueda ser relacionada con la desactivación observada del catalizador de Au/CZ. Por esta razón, se llevaron a cabo experimentos de c-MES, intercambiando periódicamente CO(1%)+O<sub>2</sub>(0,6%)/He a He o CO(1%)+O<sub>2</sub>(0,6%)+CO<sub>2</sub>(1%)/He a CO<sub>2</sub>(1%)/He sobre el catalizador de Au/CZ a 308 K. En las Figuras 6.18 y 6.19 se muestran los espectros en el dominio del tiempo y fase para cada experimento. Como puede verse en las figuras, en los espectros en el dominio de tiempo se registran cambios en la región de Au-CO y en la señal de CO<sub>2</sub>(g); sin embargo, es casi imposible obtener información relevante de la zona de los carbonatos (1800-1000 cm<sup>-1</sup>). Sin embargo, en los espectros en dominio de la fase, luego de la modulación PSD, es posible seguir fácilmente la evolución de las señales de los grupos carbonatos que son afectados por el estímulo aplicado. Las señales, que son afectadas por la perturbación aplicada, son asignadas a las siguientes especies carbonato: bicarbonatos, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,  $\nu_{as}(\text{CO}_3) = 1640 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{CO}_3) = 1433 \text{ cm}^{-1}$ , y  $\delta(\text{OH}) = 1220 \text{ cm}^{-1}$ ; carbonatos bidentados, b-CO<sub>3</sub><sup>=</sup>,  $\nu_{as}(\text{CO}_3) = 1576 \text{ cm}^{-1}$ , and  $\nu_s(\text{CO}_3) = 1285 \text{ cm}^{-1}$ ; y carbonatos polidentados, y carbonatos monodentados m-CO<sub>3</sub><sup>=</sup>,  $\nu_{as}(\text{CO}_3) = 1393 \text{ cm}^{-1}$  [104-109]. Notar que la intensidad de las bandas en el dominio de la fase es muy pequeña comparada con las bandas en la región de los carbonatos en el espectro del dominio del tiempo. Esto significa, que solo una pequeña parte de todo el conjunto de grupos carbonatos se encuentra adsorbida reversiblemente, y la mayoría de los carbonatos son espectadores de la reacción.





**Figura 6.18:** (A) Espectros de DRIFT resueltos en el tiempo durante un ciclo de c-MES de (1%)CO/He a (1%)O<sub>2</sub>/He sobre Au/CZ (100 mL/min, 308 K,  $\omega = 4,2$  mHz). (B) y los espectros en el dominio de la fase luego de la demodulación PSD.



**Figura 6.19:** (A) Espectros de DRIFT resueltos en el tiempo durante un ciclo de c-MES de (1%)CO+(1%)CO<sub>2</sub> en He a (1%)O<sub>2</sub>+(1%)CO<sub>2</sub> en He sobre Au/CZ (100 mL/min, 308 K,  $\omega = 4,2$  mHz). (B) espectros en el dominio de la fase luego de la demodulación por PSD.

En experimentos complementarios, se observaron bandas en idéntica posición durante el intercambio de CO a O<sub>2</sub> sobre Au/CZ y luego de la adsorción modulada de CO<sub>2</sub>(1%)/He sobre el soporte de CeZrO<sub>2</sub> sin metal.

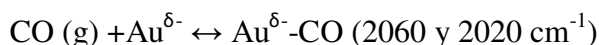
Los resultados de c-MES recién presentados confirman que la mayoría de los grupos carbonatos están unidos al soporte de ceria-zirconia como espectadores de la reacción, pero que una parte muy menor puede ser reversiblemente adsorbida. Estas bandas asignadas a especies HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, b- y m-CO<sub>3</sub><sup>=</sup>, están correlacionadas con la concentración de CO<sub>2</sub> en la fase gas. Más aún, la variación de la amplitud de estas señales fue menor cuando el CO<sub>2</sub> fue co-alimentado en la celda de DRIFT –menor cambio de cubrimiento superficial - (comparar Figuras 18B y 19B). Esto significa que más carbonatos permanecen adsorbidos cuando la presión parcial de CO<sub>2</sub> es mayor.

### 6.3.4.3 Modelo microcinético de oxidación de CO y rol inhibitorio de CO<sub>2</sub>:

El rol especial de los sitios en la interfaz metal-soporte en catalizadores basados en ceria viene siendo investigado por varios autores. [35,38,110]. Se propone que sobre catalizadores de oro soportados sobre óxidos reducibles (*e.g.* TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, CeZrO<sub>2</sub>, entre otros) el CO se adsorbe sobre sitios de Au de baja coordinación, y es oxidado por oxígeno activado en el perímetro de las nanopartículas de Au [35,38,110]. En este contexto, una posible explicación al rol inhibitorio del CO<sub>2</sub> es que éste último compita con el CO por los átomos de oxígeno reactivos en la interfaz metal-soporte. En otras palabras, los mismos átomos de oxígeno capaces de oxidar Au-CO podrían reaccionar con CO<sub>2</sub> para formar grupos carbonatos. Luego, esta adsorción competitiva puede inhibir la velocidad de la reacción de oxidación en el catalizador de Au/CZ como se muestra esquemáticamente en la Figura 6.20.

Este modelo de mecanismo de reacción con adsorción competitiva puede resumirse en las siguientes etapas:

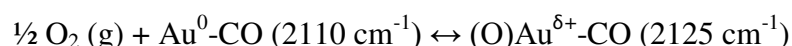
- i) Adsorción de CO sobre sitios de oro neutros y clústeres cargados negativamente:



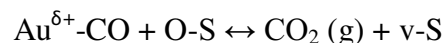
- ii) Oxidación rápida de CO sobre los clústeres cargados negativamente por oxígeno en la interfase partícula-soporte:



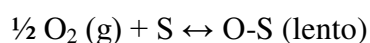
- iii) Adsorción de O<sub>2</sub> sobre las partículas de oro y cambio en el estado de oxidación de los sitios de oro:



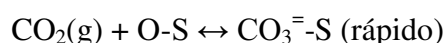
- iv) Oxidación lenta de CO en la interfase partícula-soporte:



- v) Activación de O<sub>2</sub> en los sitios del soporte (S) en la interfase partícula-soporte:



- vi) Adsorción de CO<sub>2</sub> para formar especies carbonatos sobre sitios del soporte:



El mecanismo de reacción es descripto por las siguientes velocidades de reacción:

Etapas (i):

$$r_1 = k_1[\text{CO(g)}]\Gamma_{\text{Au}^0} - k_{-1}\Gamma_{\text{Au}^0\text{-CO}}$$

$$r_2 = k_2[CO(g)]\Gamma_{Au^{\delta-}} - k_{-2}\Gamma_{Au^{\delta-}-CO}$$

Etapa (ii):

$$r_{s1} = k_{s1}\Gamma_{Au^{\delta-}-CO}\Gamma_{O-s}$$

Etapa (iii):

$$r_3 = k_3[O_2(g)]^{1/2}\Gamma_{Au^0-CO}$$

Etapa (iv):

$$r_{s2} = k_{s2}\Gamma_{Au^{\delta+}-CO}\Gamma_{O-s}$$

Etapa (v):

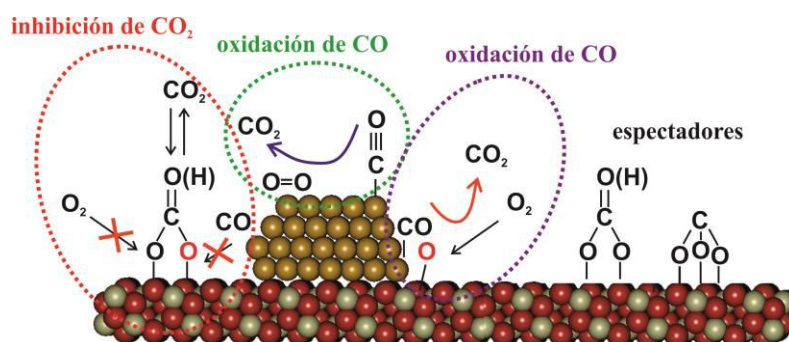
$$r_4 = k_4[O_2(g)]^{1/2}\Gamma_s$$

Etapa (vi):

$$r_5 = k_5[CO_2(g)]\Gamma_{O-s} - k_{-5}\Gamma_{CO_3^-s}$$

Donde,  $\Gamma_i$  es el cubrimiento superficial de la especie  $i$  o sitios superficiales; y  $k_i$  son las constantes cinéticas de la reacción.

El conjunto de ecuaciones diferenciales fue integrado numéricamente (método de cuarto orden de Runge-Kutta) y se minimizó el error entre el modelo y los datos experimentales con las  $k_i$  como parámetros de ajuste (Down-Simplex). Las líneas llenas en la Figura 6.17 representa el mejor ajuste de los resultados experimentales con y sin  $CO_2$  en la corriente. Como se ve en la Figura, el modelo representa satisfactoriamente el efecto de inhibición de  $CO_2$  atribuido a la competencia por el oxígeno superficial en la interfase oro-soporte.



**Figura 6.20:** Esquema del mecanismo de oxidación de CO propuesto y desactivación reversible por la adsorción de especies carbonatas sobre el catalizador de Au/CZ.

## 6.4 Conclusiones

Se realizaron experimentos de espectroscopia de excitación modulada por concentración (c-MES) acoplados con el método de detección sensible a la fase (PSD) utilizando una celda comercial de DRIFT para investigar las reacciones de gas de agua reversa (RWGS) sobre un catalizador de Pd(Ga)/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de oxidación de CO sobre catalizadores de oro. Los resultados presentados permiten visualizar la importancia de la implementación de esta metodología para la identificación sensible y selectiva de señales IR correspondientes a los intermediarios activos de la reacción y separarlas tanto del fondo de los espectros como de las señales provenientes de especies espectadoras. De esta forma se pudo discriminar entre diferentes grupos formiatos superficiales que presentan reactividades distintas en el caso de la reacción de R-WGS y caracterizar las reactividades de diferentes sitios de adsorción de CO en catalizadores bimetalicos de Au-Ir/CeO<sub>2</sub>. Por otra parte, la combinación de experimentos de c-MES y resueltos en el tiempo permitieron postular un mecanismo de reacción que explica el rol inhibitorio del CO<sub>2</sub> en la oxidación de CO sobre un catalizador de Au/CeZrO<sub>2</sub>. Más aún, las evoluciones temporales de las bandas IR de especies CO adsorbidas sobre oro se ajustaron numéricamente empleando un mecanismo de reacción microcinético que incluye la adsorción competitiva de CO<sub>2</sub> sobre sitios O en la interfaz metal-soporte.

## 6.5 Referencias

1. J. Ryczkowski. *Catal. Today*, 68 (2001) 263.
2. F. Meunier, D. Reid, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, 247 (2007) 277.
3. A. Goguet, F.C. Meunier, D. Tibiletti, J.P. Breen, R. Burch, *J. Phys. Chem. B.*, 108 (2004) 20240.
4. K. Kochloefl, Water gas shift reaction, In Handbook of Heterogeneous Catalysis, G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Eds.; Wiley-VCH, Vol. 4, pp 1831–1840, 1997.
5. M.C. Ribeiro, G. Jacobs, L. Langaniso, K.G. Azzam, U.M. Graham, B.H. Davis, *ACS Catal.* 1 (2011) 1375.
6. T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 136 (1992) 493.
7. G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, D. Sparks, B.H. Davis, *J. Phys. Chem. B.*, 107 (2003) 10398.
8. R. Leppelt, B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, R. Behm, *J. Catal.* 244 (2006) 137.
9. C.M. Kalamaras, D.D. Dionysiou, A.M. Efstathiou, *ACS Catal.* 2 (2012) 2729.

10. F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, R. Burch, *Appl. Catal. A Gen.* 289 (2005) 104.
11. Y. Chen, H. Wang, R. Burch, C. Hardacre, P. Hu, *Faraday Discuss.* 152 (2011) 121.
12. X.Q. Gong, P. Hu, R. Raval, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 6324.
13. Z.P. Liu, S.J. Jenkins, D.A. King, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 196102.
14. K. Mudiyansele, S.D. Senanayake, L. Feria, S. Kundu, A.E. Baber, J. Graciani, A.B. Vidal, S. Agnoli, J. Evans, R. Chang, S. Axnanda, Z. Liu, J.F. Sanz, P. Liu, J.A. Rodriguez, D.J. Stacchiola, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 5101.
15. R. Burch, A. Goguet, F.C. Meunier, *Appl. Catal. A Gen.* 409-410 (2011) 3.
16. C.M. Kalamaras, I.D. Gonzalez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 11595.
17. A. Fonseca, J.M. Fisher, D. Ozkaya, M.D. Shannon, D. Thompsett, *Top. Catal.* 44 (2007) 223.
18. J.A. Rodriguez, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Pérez, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 46 (2007) 1329.
19. A. Bruix, J.A. Rodriguez, P.J. Ramírez, S.D. Senanayake, J. Evans, J.B. Park, D. Stacchiola, P. Liu, J. Hrbek, F.J. Illas, *Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 8968.
20. A. Aguirre, S.E. Collins, *Catal. Today*, 205 (2012) 34.
21. G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalysis by gold*. Imperial College Press, London, (2006).
22. I. Dobrosz-Gómez, I. Kocemba, J. Rynkowski, *Catal. Lett.*, 128 (2009) 297.
23. E del Río, G. Blanco, S.E. Collins, M. Haro, X. Chen, J. Delgado, J. Calvino, S. Bernal, *Top. Catal.* 54 (2011) 931.
24. O.H. Laguna, F. Romero Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *J. Catal.* 276 (2010) 360.
25. M. Cargnello, C. Gentilini, T. Montini, E. Fonda, S. Mehraeen, M. Chi, M. Herrera-Collado, N.D. Browning, S. Polizzi, L. Pasquato, P. Fornasiero, *Chem. Mater* 22 (2010) 4335.
26. D. Tibiletti, A. Fonseca, R. Burch, Y. Chen, J. Fisher, A. Goguet, C. Hardacre, P. Hu, D. Thompsett, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 22553.
27. R. Pilasombat, H. Daly, A. Goguet, J. Breen, R. Burch, C. Hardacre, D. Thompsett, *Catal Today* 180 (2012) 131.
28. S. Scire, L. Liotta, *Appl. Catal. B*, 125 (2012) 222.
29. S. Scire, P. Riccobene, C. Crisafulli, *Appl. Catal. B*, 101 (2010) 109.
30. L. Delannoy, K. Fajerweg, P. Lakshmanan, C. Potvin, C. Méthivier, C. Louis, *Appl. Catal. B Environ.* 94 (2010) 117.

- 
31. P. Petrova, T. Tabakova, G. Munteanu, R. Zanella, M. Tsvetkov, L. Ilieva, *Catal. Commun.* 36 (2013) 84.
  32. G.J. Hutchings, *Gold Bull.*, 42 (2009) 260.
  33. D. Widmann, R. Leppelt, R.J. Behm, *J. Catal.*, 251 (2007) 437.
  34. M. Daté, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 2129.
  35. M. Haruta, *Faraday Discuss.*, 152 (2011) 11.
  36. I.X. Green, W. Tang, M. Neurock, J.T. Yates, *Science*, 333 (2011) 736.
  37. I.X. Green, W. Tang, M. McEntee, M. Neurock, J.T. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 12717.
  38. M. Haruta, *Gold Bull.* 37 (2004) 27.
  39. P. Konova, A. Naydenov, C. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Mol. Catal. A – Chem.*, 213 (2004) 235.
  40. A. Gomez-Cortés, G. Díaz, R. Zanella, H. Ramírez, P. Santiago, J. Saniger, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 9710.
  41. A.M. Visco, F. Neri, G. Neri, A. Donato, C. Milone, S. Galvagno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 2869.
  42. M.C. Raphulu, J. McPherson, E. Lingen, J.A. Anderson, M.S. Scurrrell, *Gold Bull.*, 43 (2010) 21.
  43. S. Carretin, P. Concepción, A. Corma, J.M. López Nieto, V.F. Puentes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 2538.
  44. T.A. Ntho, J.A. Anderson, M.S. Scurrrell, *J. Catal.*, 261 (2009) 94.
  45. J.C. Clark, S. Dai, S.H. Overbury, *Catal. Today*, 126 (2007) 135.
  46. G.Y. Wang, H.L. Lian, W.X. Zhang, D.Z. Jiang, T.H. Wu, *Kinet. Catal.*, 43 (2002) 433.
  47. B.K. Chang, B.W. Jang, S. Dai, S.H. Overbury, *J. Catal.*, 236 (2005) 392.
  48. X. Bokhimi, R. Zanella, C. Angeles-Chávez, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14101.
  49. A. Aguirre, C. E. Barrios, A. Aguilar-Tapia, R. Zanella, M.A. Baltanás, S.E. Collins, *Top. Catal.* 59 (2016). 347.
  50. F. Vindigni, M. Manzoli, A. Chiorino, F. Boccuzzi, *Gold Bull.*, 42 (2009) 106.
  51. S.E. Collins, J.M. Cies, E. del Rio, M. Lopez-Haro, S. Trasobares, J.J. Calvino, J.M. Pintado, S. Bernal, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 14371.
  52. J.M. Cies, E. del Río, M. López-Haro, J.J. Delgado, G. Blanco, S. Collins, J.J. Calvino, S. Bernal, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 9744.
  53. J.M. Cies, J.J. Delgado, M. López-Haro, R. Pilasombat, J.A. Pérez-Omil, S. Trasobares, S. Bernal, J.J. Calvino, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 9536.

- 
54. M. Lopez-Haro, J.J. Delgado, J.M. Cies, E. del Rio, S. Bernal, R. Burch, M.A. Cauqui, S. Trasobares, J.A. Perez-Omil, P. Bayle-Guillemaud, J.J. Calvino, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 1981.
55. E. del Río, S.E. Collins, A. Aguirre, X. Chen, J.J. Delgado, J.J. Calvino, S. Bernal, *J. Catal.*, 316 (2014) 210.
56. S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Catal.*, 226 (2004) 410.
57. D.L. Trimm, Z.I. Önsan, *Catal. Rev.* 43 (2001) 31.
58. S.E. Collins, J.J. Delgado, C. Mira, J.J. Calvino, S. Bernal, D.L. Chiavassa, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Catal.*, 292 (2012) 90.
59. R. Zanella, C. Louis, *Catal Today*, 107–108 (2005) 768.
60. S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *Langmuir*, 21 (2005) 962.
61. S.E. Collins, J.L.G. Fierro, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Catal.*, 211 (2002) 252.
62. G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Mater. Chem.*, 7 (1982) 89.
63. S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 5498.
64. M. Calatayud, S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 1397.
65. A. Goguet, F.C. Meunier, D. Tibiletti, J.P. Breen, R. Burch, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 20240.
66. R.F. Nystrom, W.H. Yanko, W.J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 441.
67. P. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 259.
68. A. Cutler, M. Raja, A. Todaro, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2877.
69. T. Bodnar, E. Coman, K. Menard, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1275.
70. S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriati, A. Chiesi, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6278.
71. S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 281 (2008) 73.
72. A. Haghofer, K. Föttinger, F. Girdsdies, D. Teschner, A. Knop-Gerike, R. Schlögl, G. Rupprechter, *J. Catal.*, 286 (2011) 13.
73. S.E. Collins, D.L. Chiavassa, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, *Catal. Lett.*, 103 (2005) 83.
74. W.C. Conner, S.J. Teichner, G.M. Pajonk, *Adv. Catal.*, 34 (1986) 1.
75. W.C. Conner, J.L. Falconer, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 759, y referencias ahí citadas.
76. K.-D. Jung, A.T. Bell, *J. Catal.*, 193 (2000) 207.
77. H. Kalies, N. Pinto, G.M. Pajonk, D. Bianchi, *App. Catal. A: Gen.*, 202 (2000) 197.
78. S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *App. Catal. A: Gen.*, 295 (2005) 126.
79. R. Burch, A. Goguet, F.C. Meunier, *App. Catal. A-Gen.*, 409–410 (2011) 3.
-

- 
80. J. Vecchietti, S.E. Collins, J. Delgado, M. Małecka, E. del Río, X. Chen, S. Bernal, A.L. Bonivardi 54 (2011) 201.
81. F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, M. Haruta, *J. Catal.*, 202 (2001) 256.
82. T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, *Appl. Catal. A*, 298 (2006) 127.
83. F. Boccuzzi, A. Chiorino, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 3625.
84. O. Alexeev, B.C. Gates, *J. Catal.*, 176 (1998) 310.
85. K.J. Lyons, J. Xie, W.J. Mitchell, W.H. Weinberg, *Surf. Sci.*, 325 (1995) 85.
86. T.S. Marinova, D.V. Chakarov, *Surf. Sci.*, 217 (1989) 65.
87. G. Kisters, J.G. Chen, S. Lehwald, H. Ibach, *Surf. Sci.*, 245 (1991) 65.
88. F. Solymosi, E. Novak, A. Molnar, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 7250.
89. M. Mihaylov, E. Ivanova, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, L. Dimitrov, K. Hadjiivanov, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 10383.
90. J. Zhao, J. Ni, J. Xu, J. Cen, X. Li, *Catal. Comm.*, 54 (2014) 72.
91. H. Rojas, G. Díaz, J. Martínez, L. Castañeda, A. Gómez-Cortés, Arenas-Alatorre, *J. Mol. Catal. A*, 363 (2012) 122.
92. J.M. Cies, E. el Río, M. López-Haro, J.J. Delgado, G. Blanco, S.E. Collins, J. Calvino, S. Bernal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 9744.
93. A. Bourane, M. Nawdali, D. Bianchi, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 2665.
94. M. Chen, D.W. Goodman, *Acc. Chem. Res.*, 39 (2006) 739.
95. M.S. Chen, D.W. Goodman, *Science*, 306 (2004) 5694.
96. B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A.S. Wörz, M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, U. Heiz, *Science*, 307 (2005) 403.
97. J.D. Henao, T. Caputo, J.H. Yang, M.C. Kung, H.H. Kung, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 8689.
98. M. López-Haro, J.M. Cies, S. Trasobares, J.A. Pérez-Omil, J.J. Delgado, S. Bernal, P. Bayle-Guillemaud, O. Stéphan, K. Yoshida, E.D. Boyes, P.L. Gai, J.J. Calvino, *ACS Nano*, 6 (2012) 6812.
99. J. C. González, J. C. Hernández, M. López-Haro, E. del Río, J. J. Delgado, A. B. Hungría, S. Trasobares, S. Bernal, P. A. Midgley, J.J. Calvino, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 5313.
100. E. del Río Sánchez. Tesis doctoral: "Catalizadores de oro soportado sobre óxidos mixtos de tipo Ce-Zr. influencia de las condiciones de pretratamiento sobre su actividad en la oxidación de CO". Universidad de Cádiz, 2010.
-



- 
101. A. Fielicke, G. VonHelden, G. Meijer, D.B. Pedersen, B. Simard, D.M. Rayner, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 8416.
  102. A.S. Worz, U. Heiz, F. Cinquini, G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 18418.
  103. M.S. Chen, D.W. Goodman, *Science*, 306 (2004) 252.
  104. G. Finos, S. Collins, G. Blanco, E. del Río, J.M. Cés, S. Bernal, A. Bonivardi, *Catal. Today* 180 (2012) 9.
  105. C. Binet, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Catal. Today*, 50 (1999) 207.
  106. M. Daturi, C. Binet, J.C. Lavalley, G. Blanchard, *Surf. Interface Anal.* 30 (2000) 273.
  107. M. Daturi, C. Binet, J.-C. Lavalley, A. Galtayries, R. Sporken, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 5717.
  108. B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Langmuir*, 14 (1998) 3556.
  109. K. Pokrovski, K.T. Jung, A.T. Bell, *Langmuir*, 17 (2001) 4297.
  110. S. Carrettin, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, *Appl. Catal. A – Gen.* 291 (2005) 247.



# Capítulo 7

---

**Diseño y optimización de una celda  
micro-reactor de DRIFT para la  
adquisición simultánea de datos  
espectroscópicos y cinéticos**

## 7.1 Introducción

En el Capítulo anterior se presentaron resultados de estudios de reacciones en la interfase gas(reactivo)/sólido(catalizador) empleando una celda comercial de infrarrojo en modo DRIFT (Harrick). Mediante la utilización de este sistema y la implementación de experimentos modulados (MES) se logró identificar y seguir la evolución de especies superficiales en reacciones tales como R-WGS y la oxidación de CO sobre sistemas catalíticos seleccionados. No obstante, y como se discutirá en el presente Capítulo, las características intrínsecas del diseño de la celda comercial utilizada impiden profundizar el estudio de reacciones superficiales para obtener datos cuantitativos.

Algunos de los problemas que se identificaron en el diseño de la celda de Harrick son: (i) gradiente de temperatura en el lecho catalítico, (ii) gran diferencia de temperatura entre el lecho catalítico y el cuerpo de la celda (iii) posible *by-pass* de gases, (iv) gran volumen muerto, (v) “sensado” en la parte superior/inicial del lecho. Todo esto impide correlacionar la actividad y selectividad del sistema bajo una condición dada con la evolución de las especies superficiales. Por este motivo se decidió diseñar y construir una nueva celda en modo DRIFT con el objetivo de mejorar estos aspectos constitutivos, de tal forma que se comporte como un verdadero micro-reactor espectroscópico para realizar medidas superficiales *in-situ* y *operado* bajo control químico. Asimismo, mediante el acoplamiento de esta celda DRIFT con un sistema de detección por espectrometría de masas es posible correlacionar la evolución de la concentración de reactivos y productos en la fase gas con las evoluciones de las especies superficiales activas.

En el Capítulo 3 se mostró el diseño y caracterización de una celda de ATR optimizada para el estudio de reacciones en la interfase líquido/sólido. La metodología utilizada consistió en realizar un análisis sistemático de los fenómenos de transferencia de masa, los cuales, como ya se vio, son fundamentales en el estudio de reacciones en la interfase líquido/sólido por medio de ATR. En el caso de las celdas micro-reactores espectroscópicos *operando* para estudiar reacciones en la interfase gas/sólido, tal como se discutió en el Capítulo 1, se han desarrollado en mayor medida en la literatura. Por ejemplo, celdas de Raman [1], UV-vis [2], XAS [3-5] (espectroscopia de absorción de rayos X), XRD (difracción de rayos X) [3], UV-vis/Raman [6-8], transmisión FTIR [9-22] y DRIFT [25-30]. No obstante, debemos destacar que son pocos los trabajos donde se ha llevado a cabo una caracterización sistemática del sistema, empleando los diferentes criterios desarrollados para ingeniería de reactores [31].

Como ejemplos de diseños de celda de DRIFT podemos citar la desarrollada por Meunier et al. [25], la cual es una modificación de una celda comercial (Spectratech ®) que evita el *by-*

*pass* de los gases en la unión de la copa y el cuerpo de la celda. Realizaron una caracterización rigurosa del flujo en la celda mediante cálculos computacionales (CFD: *Computational Fluid Dynamics*) y el cálculo de la distribución del tiempo de residencia en la celda. Dal Santo et al. [26] también modificaron la celda comercial de Spectratech donde eliminaron los volúmenes muertos y posibles retromezclados. En el grupo de Behm [27] desarrollaron una celda basada en una comercial (Harrick), donde modificaron la copa donde se deposita el catalizador y la posición en que la termocupla es colocada. Los autores realizaron un análisis detallado de las ventajas y desventajas la celda diseñada frente a la comercial.

En los últimos años, surgió un nuevo concepto de celdas de DRIFT que permiten el análisis superficial no solo en el tiempo, sino también en el espacio [29,30]. Daniel et al. [29] diseñaron una celda de DRIFT para realizar estudios *operando* en un reactor catalítico micro-estructurado. El diseño permite una resolución espacial de 6 mm a lo largo del reactor de 30 mm. En este sentido, Urakawa et al. [30] reportaron el diseño de una celda para realizar estudios resueltos en el tiempo y en el espacio combinando DRIFT (información superficial) con Raman (información másica) alcanzando resolución del orden de 1 ms para el tiempo y 1  $\mu\text{m}$  para el espacio.

En este capítulo se presenta el diseño de una celda/micro-reactor de DRIFT para realizar experimentos transitorios en la interfase gas/sólido. Asimismo, se muestra un análisis teórico y experimental de los límites operacionales para obtener parámetros cinéticos intrínsecos de reacciones bajo condiciones de control químico. Por último, la celda se utilizó para estudiar la oxidación de CO mediante DRIFT+MS sobre un catalizador de Au/CeO<sub>2</sub>.

## 7.2 Experimental

### 7.2.1 Sistema experimental

El sistema experimental empleado es similar al descrito en el Capítulo 6, pero a la salida de la nueva celda de DRIFT se conectó ahora a un capilar de muestreo de un espectrómetro de masas (MS) modelo Prisma QMG220 (Pfeiffer) para la cuantificación de las concentraciones en la fase gas.

La caracterización del transporte en las celdas de DRIFT comercial y construida en esta tesis se realizó siguiendo la evolución de señales seleccionadas mediante el espectrómetro de masas. Se realizaron cambios de flujos de Ar(2%)/He a He. Se utilizaron caudales de 10, 30 y 50 mL/min y frecuencias de cambio de 8,33 y 16,67 mHz.

### 7.2.2 Estudios de la oxidación de CO sobre Au/CeO<sub>2</sub>

Se estudió la oxidación de CO sobre un catalizador de Au/CeO<sub>2</sub> bien caracterizado [37,38]. En la Tabla 7.1 se muestran las principales características morfológicas y estructurales del mismo. Se utilizó la celda optimizada de DRIFT y se conectó un MS a la salida de la celda para cuantificar los productos de la reacción. La masa de catalizador empleada fue de 48,1 mg y se colocaron 200 mg de cuarzo molido previo al lecho catalítico. Previo a la experiencias se realizó un tratamiento de calcinación *in-situ* bajo flujo de O<sub>2</sub>(5%)/He a 423 K (5 K/min, 1h, 50 mL/min), seguido por una purga bajo flujo de He (1h, 50 mL/min) y enfriamiento bajo flujo de He hasta 303 K. Se realizó una curva de *light-off* desde 303 a 423 K (5 K/min), manteniendo la temperatura a 423 K durante 10 min y luego enfriado hasta la temperatura inicial. La composición de la mezcla de reacción fue CO(1%)+O<sub>2</sub>(0,6%) balanceado con He (caudal total = 50 mL/min). Posteriormente se realizaron los experimentos transitorios y modulados de c-MES. Se puso especial énfasis en los diferentes tipos de estímulos, realizando cambios de: (i) He a mezcla de reacción (CO(1%)+O<sub>2</sub>(0,6%)); (ii) mezcla de reacción a CO(1%) (manteniendo la concentración de CO constante); (iii) mezcla de reacción a O<sub>2</sub>(0,6%) (manteniendo la concentración de O<sub>2</sub> constante) y (iv) CO(1%) a O<sub>2</sub>(0,6%). Las frecuencias de cambio utilizadas fueron 5,6; 8,3 y 16,67 mHz.

**Tabla 7.1:** Características morfológicas y estructurales del catalizador utilizado [37,38].

Au (% p/p)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)	$d_p$ (nm)	$D$ (%)
1,87	57	0,16	10	1,4	68%

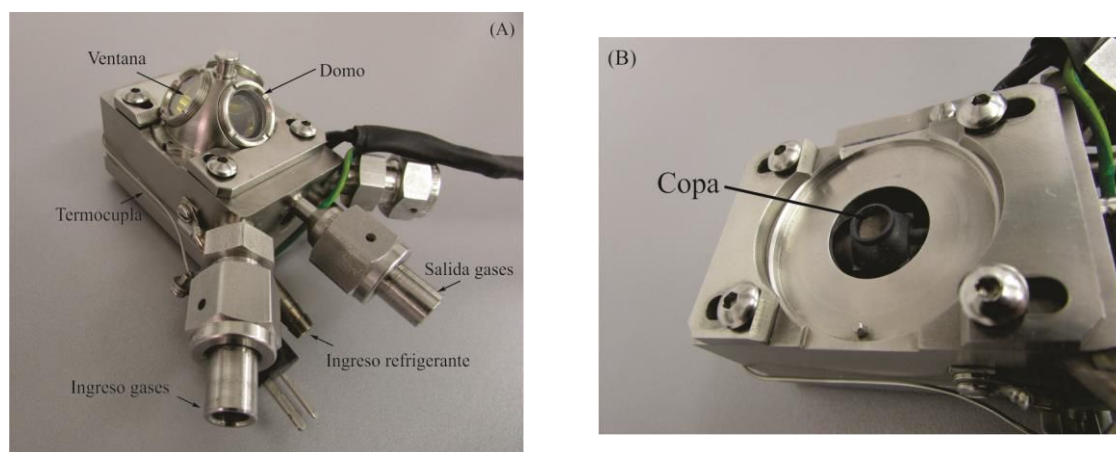
$V_p$  = volumen de poros,  $D_p$  = diámetro de poros,  $d_p$  = diámetro medio de partículas de oro,  $D$  = dispersión.

## 7.3 Resultados y discusión

### 7.3.1 Análisis crítico de las características constructivas de la celda de DRIFT comercial (Harrick)

En el Capítulo 1 se describieron las ventajas y desventajas del uso de celdas IR en modo DRIFT para estudios de reacciones *in-situ* y *operando* frente a las celdas de transmisión donde se utilizan pastillas de catalizador. No obstante, para que una celda de DRIFT permita realizar estudios *operando* bajo condiciones de reacción, donde se mide simultáneamente las concentraciones en la fase gas de los diferentes reactivos y productos y la concentración de especies superficiales, se deben considerar los aspectos ingenieriles en el diseño de la celda micro-reactor [31]. Las celdas de DRIFT mayormente utilizadas en estudios de catalizadores

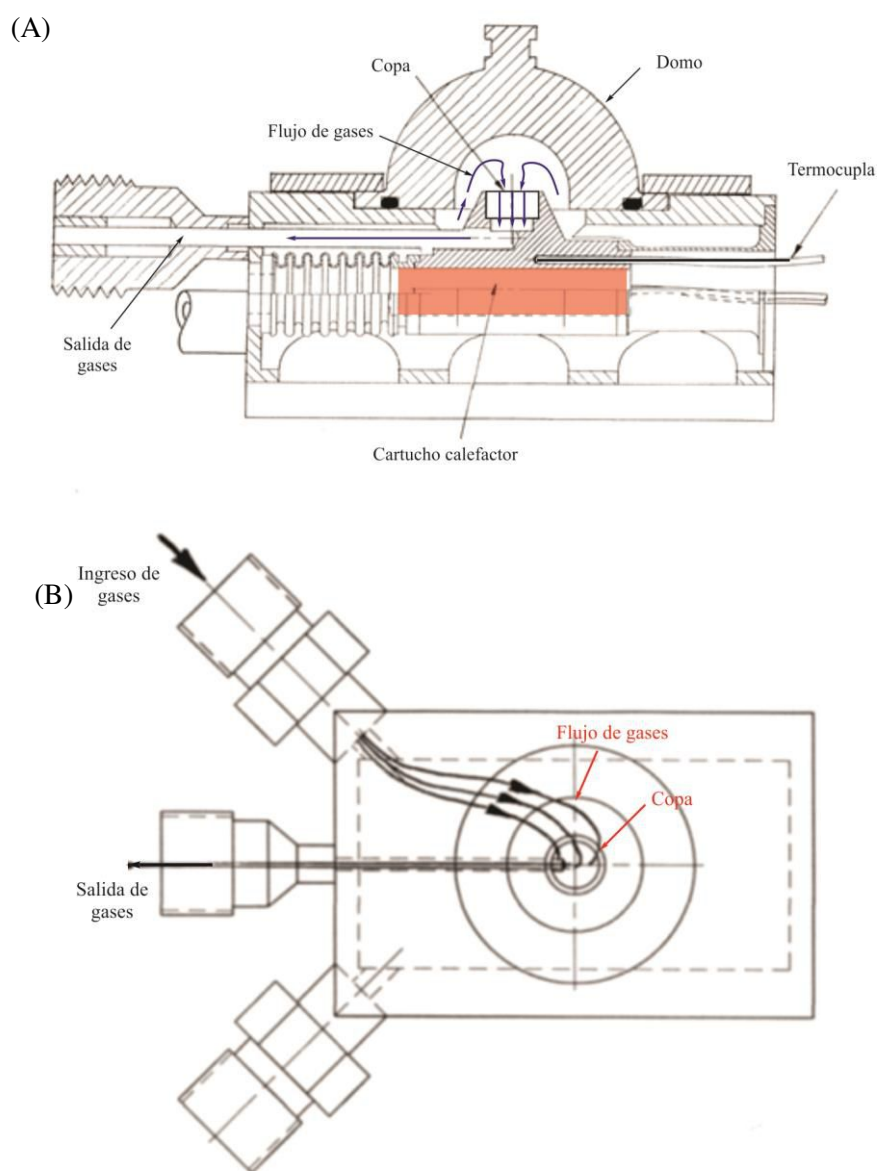
heterogéneos son comerciales, entre las más extendidas se encuentran la de Spectratech [32,33] y la de Harrick (Figura 7.1), utilizada en nuestro laboratorio [34-37]. En general estas celdas comerciales presentan algunas ventajas importantes en cuanto al rango de temperatura y presiones de trabajo y una relación señal/ruido alta. Debemos recordar aquí que en un micro-reactor espectroscópico se debe lograr un compromiso entre su desempeño como reactor ideal y el ingreso de la radiación a la celda a través de una ventana transparente en la región espectral de interés [31]. Por este motivo, las celdas comerciales, generalmente se han fabricado para ganar en flexibilidad en cuanto a amplitud térmica y buena relación señal/ruido, sacrificando aspectos de diseño como los volúmenes muertos. Estos diseños apuntan a la comercialización de las celdas, haciendo hincapié en su fácil utilización y flexibilidad de condiciones de trabajo.



**Figura 7.1:** Fotos de la celda de DRIFT comercial (Harrick) (A) vista de la celda general (B) vista superior de la celda sin el domo.

En el caso de la celda de Harrick, es posible trabajar en un amplio rango desde temperatura ambiente hasta 650 K, habida cuenta del sistema de refrigeración de la junta (o-ring) que sella el domo con las ventanas transparentes a la radiación IR con el cuerpo de la celda. Sin embargo, un primer problema que se puede identificar en este diseño es que la temperatura real del catalizador no se corresponde con la temperatura leída por la termocupla de control. Para controlar la temperatura en la celda Harrick, se utiliza un cartucho calefactor colocado en el cuerpo de la celda por debajo de la copa porta-muestra. Entre la copa y el cartucho se encuentra inserta una termocupla para medir la temperatura (Figura 7.2). Los gases ingresan en el domo a temperatura ambiente y luego pasan a través de la muestra, sin ser precalentados, con lo cual se puede "enfriar" la muestra; es decir, que la temperatura leída por la termocupla no sea la temperatura real de la muestra. Para verificar el comportamiento de la

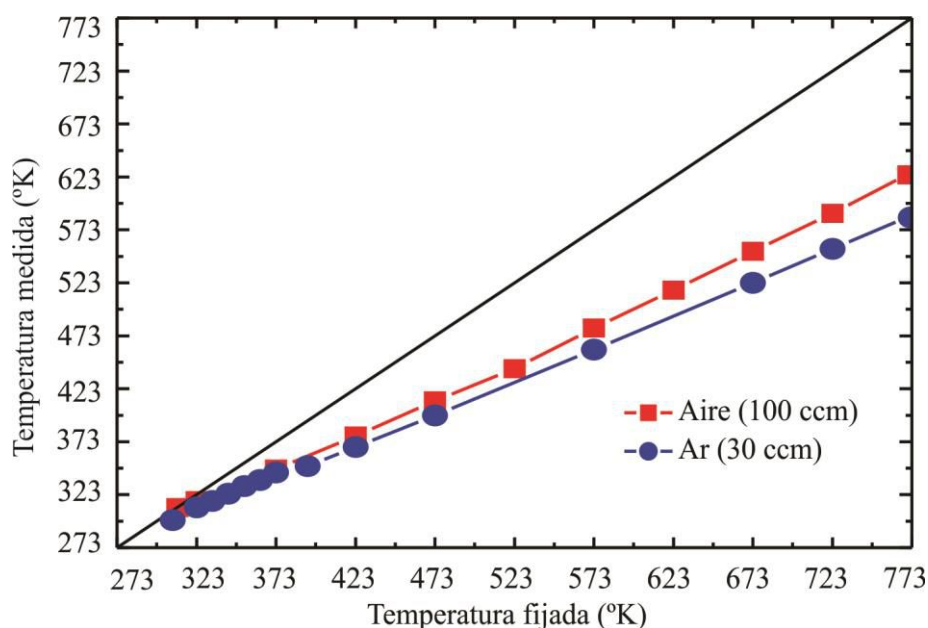
celda, se realizó una curva de calibrado midiendo la temperatura con la termocupla de la celda y comparándola con la lectura de una termocupla inserta en el lecho (50 mg de sílice) a través de una de las entradas de gases que posee la celda. La curva de calibrado se realizó haciendo fluir aire sintético y Ar con caudales de 100 y 30 mL/min. En la Figura 7.3 se muestra la temperatura leída con la termocupla inserta en el lecho en función de la temperatura fijada. Como se observa, la diferencia de lectura entre ambas termocuplas es considerable, alcanzando una discrepancia de 150 K para una temperatura fijada en 773 K. Es importante destacar, que la disposición normal de esta celda no permite insertar una termocupla en el lecho. No obstante, esta curva de calibrado fue tomada en cuenta para realizar los estudios mostrados en el Capítulo 6.



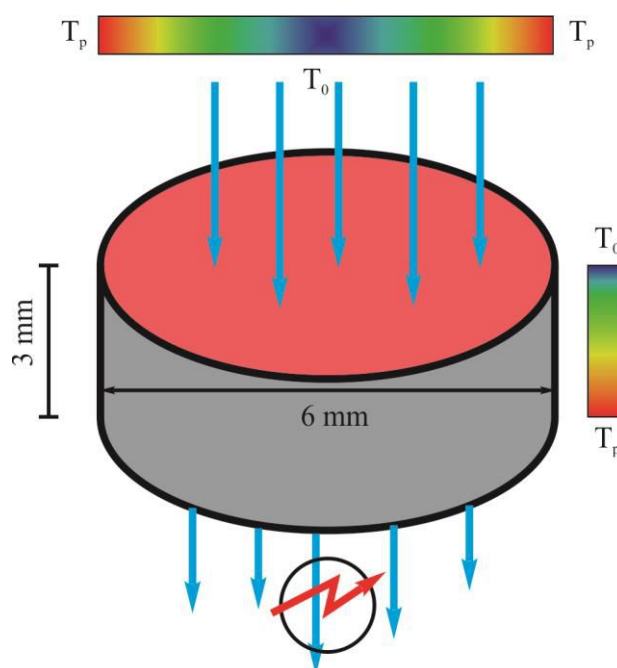
**Figura 7.2:** Esquema de la celda de DRIFT comercial (Harrick) (A) corte lateral de la celda (B) vista superior de la celda.



Más aún, debido a la configuración de la calefacción de la celda comercial, dentro del lecho catalítico pueden existir gradientes térmicos muy importantes que perjudican en gran medida la correcta interpretación de los resultados (ver Figura 7.4). Como ya se indicó, la calefacción se realiza mediante un cartucho colocado debajo del lecho en contacto directo con el acero inoxidable que forma parte del porta-muestra. De esta forma, la superficie inferior del lecho catalítico, más próxima al cartucho calefactor, tendrá una temperatura mayor (cercana a la leída por la termocupla de control), mientras que la superficie superior que se encuentra en contacto con los gases que ingresan tiene la temperatura leída por la termocupla inserta en el lecho (Figura 7.3). Por lo tanto, a lo largo del lecho podrá existir un gradiente de temperatura entre estos dos extremos modificando las velocidades de reacción a lo largo del mismo. Además, la copa posee un diámetro ( $D$ ) de 6 mm y las paredes de acero inoxidable están prácticamente a la misma temperatura que el cartucho calefactor (ver Figura 7.4), por lo cual podrían ocurrir también gradientes de temperatura radiales [39,40].



**Figura 7.3:** Correlación entre la temperatura leída mediante una termocupla inserta en el lecho catalítico lleno con 50 mg de  $\text{SiO}_2$  (temperatura de lecho) y la temperatura leída mediante la termocupla de control en contacto con el cartucho calefactor en la celda comercial (Harrick). Los puntos rojos corresponden a flujo de aire sintético ( $Q = 100 \text{ mL/min}$ ) y los azules a Ar ( $Q=30 \text{ mL/min}$ ).

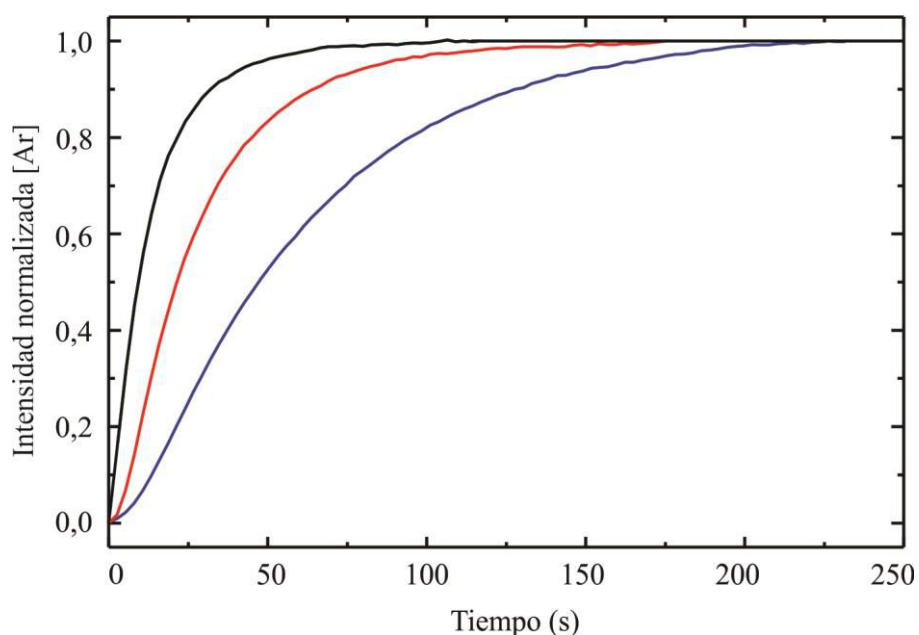


**Figura 7.4:** Esquema de la copa de la celda de Harrick y explicación de los posibles gradientes de temperatura en el lecho.  $T_0$  es la temperatura de entrada de los gases y  $T_p$  es la temperatura de la pared.

Como se dijo, la copa donde el catalizador es depositado en la celda de Harrick posee un diámetro interno de 6 mm y, para una masa de catalizador de 50 mg, una profundidad de lecho ( $L$ ) de unos 2-3 mm, dando una relación de aspecto,  $L/D \approx 0,5$ , pequeña que puede generar un flujo no uniforme de reactivos. Por otra parte, considerando un catalizador típico con tamaño de partículas de 100  $\mu\text{m}$  (140 mesh), la relación  $D/d_p \approx 60$ , es suficiente para dar una buena uniformidad en la sección de flujo del lecho, disminuyendo los efectos de borde.

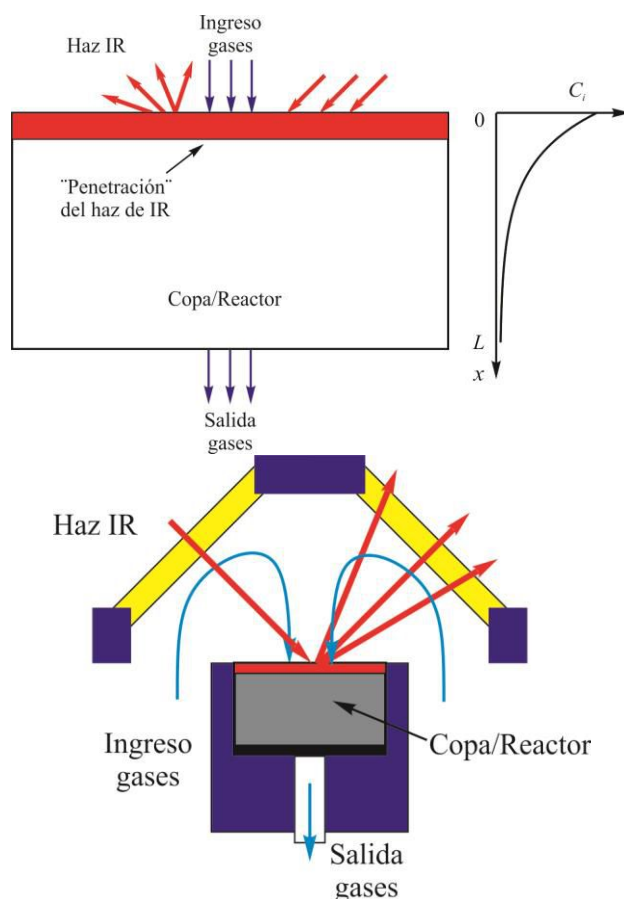
Uno de los aspectos constitutivos de la celda comercial de Harrick que dificulta en mayor medida su utilización para experiencias de análisis transitorios es que posee un gran volumen interno, tanto en el domo superior como debajo del porta-muestra (ver Figuras 7.1 y 7.2). La combinación de estos volúmenes se estimó en ca. 14 mL, lo que produce un retardo en el llenado de la celda. Por ejemplo, trabajando con un caudal de 50 mL/min, el tiempo de residencia es de 16,8 s y al cambiar de un reactivo a otro, se alcanza un 99% de la concentración máxima luego de 77 s de haber realizado el cambio. Con el fin de caracterizar experimentalmente el comportamiento fluido-dinámico de la celda se realizaron intercambios de He a Ar(2%)/He midiendo la intensidad de las señales con un MS conectado a la salida de la celda. En la Figura 7.5 se muestra la señal de MS del Ar ( $m/e=40$ ) al realizar un cambio de He a Ar(2%)/He para caudales de 10, 30 y 50 mL/min con la celda vacía (sin catalizador). Como puede verse, la señal aumenta lentamente hasta alcanzar el máximo en ca. 240, 195 y

80 s, respectivamente. Estos tiempos de intercambio son muy grandes, limitando la posibilidad de realizar cambios rápidos de reactivos para estudiar reacciones rápidas.



**Figura 7.5:** Evolución de la señal de MS normalizada del Ar ( $m/e = 40$ ) para tres caudales diferentes: 50 mL/min (negro), 30 mL/min (rojo) y 10 mL/min (azul).

Otro aspecto a tener en cuenta es el enfoque del haz IR. En el caso de la celda de Harrick, se enfoca el haz en la parte superior del lecho, con una profundidad de penetración estimada en aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  [41]. Si el lecho posee 3 mm de profundidad, observa menos del 10% del total (al inicio del lecho). Al producirse una reacción, la concentración de reactivos varía a lo largo del reactor y la información obtenida mediante DRIFT no podría correlacionarse directamente con la concentración de productos a la salida de la celda (excepto bajo condiciones diferenciales, pero en detrimento de observar y/o cuantificar cambios en las concentraciones de las especies superficiales). En la Figura 7.6 se muestra esquemáticamente la porción del lecho "observada" por el haz IR.



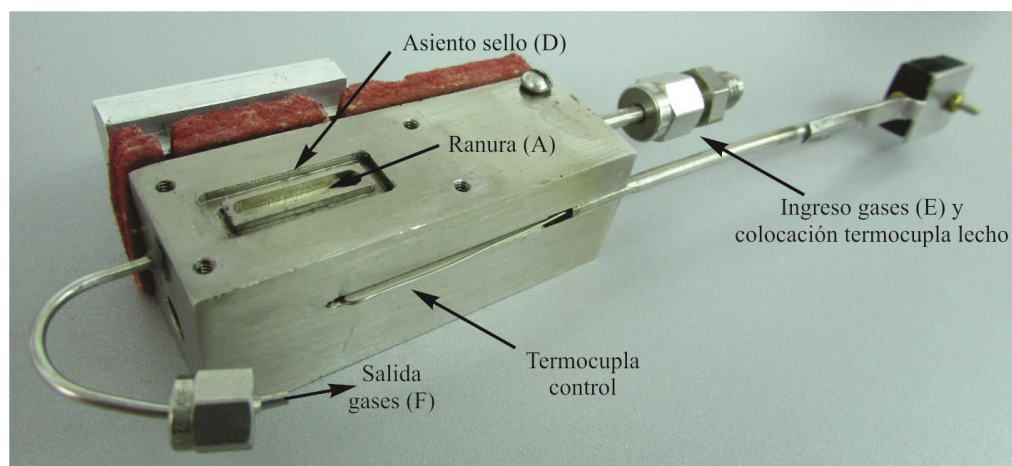
**Figura 7.6:** Esquema de la copa de la celda de Harrick. En color rojo se muestra la porción de lecho "observada" por el haz de IR

Debido a lo mencionado hasta aquí, resulta clara la necesidad de diseñar una nueva celda de DRIFT que permita realizar estudios cuantitativos bajo control químico y experimentos transitorios, teniendo en cuenta los siguientes aspectos: (i) evitar los gradientes temperatura dentro del lecho catalítico, (ii) permitir la lectura de la temperatura real del lecho, (iii) poseer un volumen tal que permita el cambio rápido de reactivos (volumen muerto cero); y (iv) el área donde el haz de IR es enfocado debe ser representativa de la concentración superficial de las especies adsorbidas para poder correlacionar con las concentraciones medidas en la fase gas a la salida del micro-reactor.

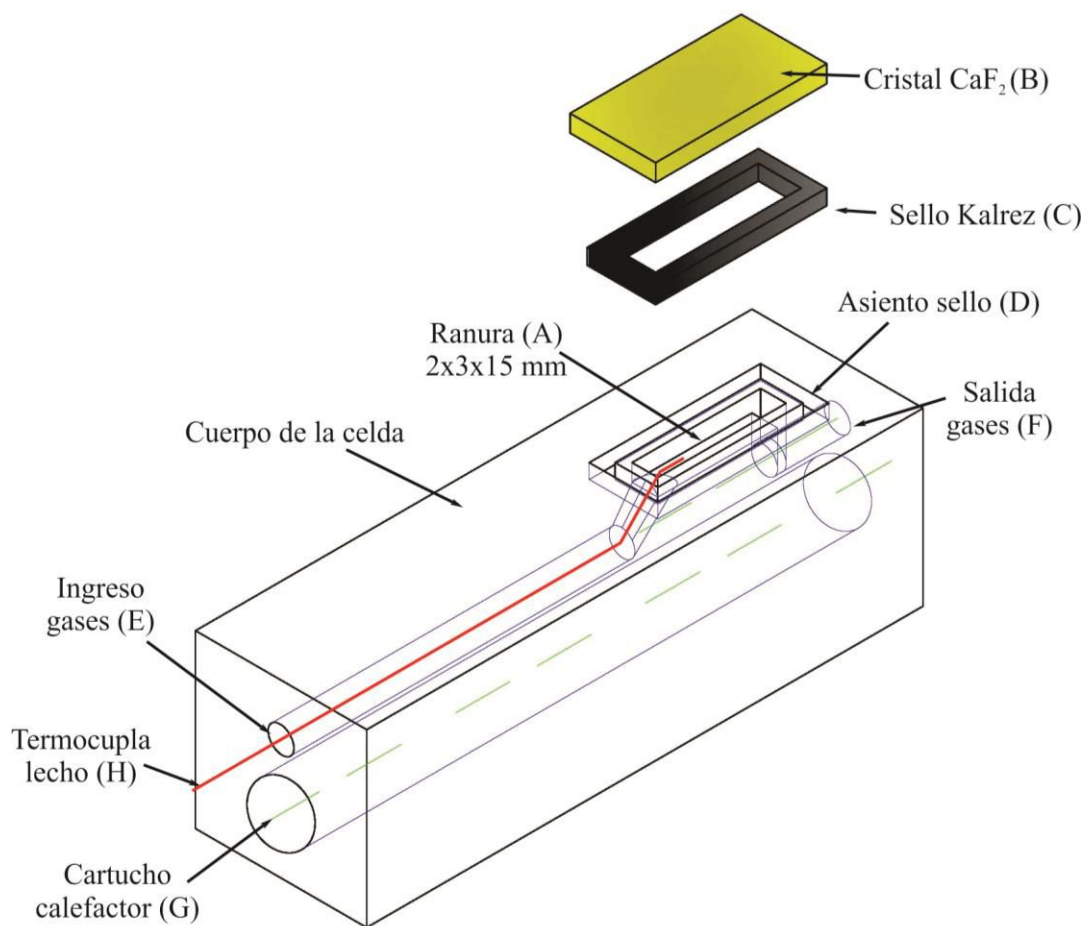
### 7.3.2 Diseño y optimización de una nueva la celda micro-reactor de DRIFT para la adquisición simultánea de datos cinéticos y espectroscópicos

Sobre la base del análisis crítico de las características de la celda comercial antes realizado, se diseñó una nueva celda de DRIFT en al cual se consideraron todos los aspectos que permitan optimizar su funcionamiento.

En las Figuras 7.7 y 7.8 se presentan una fotografía y un esquema de la nueva celda de DRIFT desarrollada. La celda consta de un cuerpo de acero inoxidable 316L con un largo de 65 mm y una sección de 25x25 mm<sup>2</sup>. En la parte superior se caló una ranura de 2 mm de profundidad, 3 mm de ancho y 15 mm de largo (A), en la cual se deposita el catalizador. El cierre superior del lecho se realiza mediante un cristal de CaF<sub>2</sub> (B) que se ajusta al cuerpo de la celda generando un sello con una junta de Kalrez® (C) [polifluorelastómero que puede ser calentado hasta 673 K] posicionada en un asiento fresado en el cuerpo de la celda (D). Notar que la temperatura límite superior de trabajo está definida por la junta de Kalrez. Las entrada y salida de gases se realiza a través de orificios de ingreso de (o.d.) 1/8" (E) y salida de 1/16" (F) a los cuales se soldaron tubos de acero inoxidable de los mismos diámetros. La calefacción de la celda se logra mediante un cartucho calefactor de 200 W colocado en un orificio, longitudinal al eje de la celda (G). El lecho de la celda se encuentra en la parte final de la misma, de tal forma que el tubo de ingreso tiene 45 mm de largo. Este tubo se llena con cuarzo molido (60 mesh) para pre-calentar los gases antes de que entren en contacto con el lecho, evitando la generación de gradientes térmicos dentro del lecho. El control de temperatura se realiza por medio dos termocuplas tipo J, una inserta -a través del tubo de entrada- dentro del lecho catalítico (H) y otra ubicada en un orificio dentro del cuerpo de la celda entre el cartucho calefactor y el lecho catalítico. La lectura dentro del lecho se realiza empleando una termocupla con un diámetro externo de 0.25 mm, la cual no perturba la estructura del lecho.

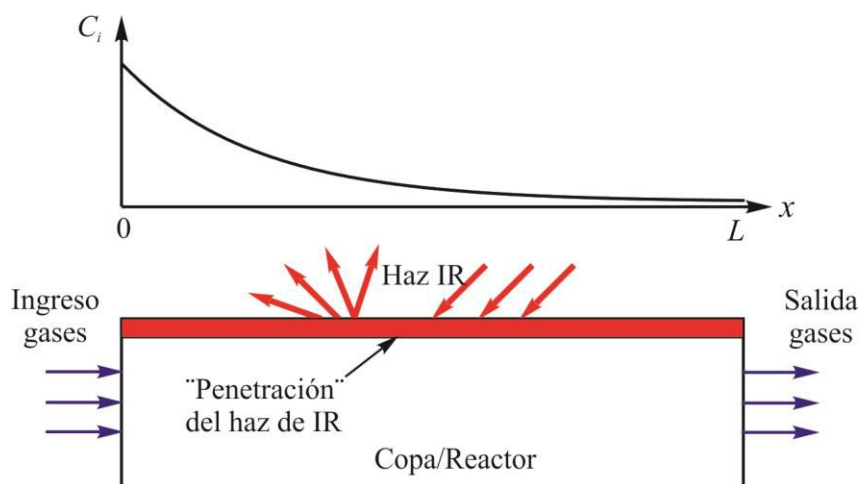


**Figura 7.7:** Foto de la celda de DRIFT



**Figura 7.8:** Esquema de las partes principales de la celda de DRIFT. (A) Vista en perspectiva. (B) Vistas y cortes.

La primera característica diferencial del nuevo diseño respecto a la celda de comercial es que el haz de IR "sensa" longitudinalmente el lecho catalítico, es decir, que el haz de IR incide en la cara superior del lecho y los gases circulan en forma transversal a este (Figura 7.9). Mediante esta nueva disposición se puede "medir" a lo largo del reactor, es decir, si el haz es lo suficientemente pequeño y se logra enfocar en un área determinada, es posible realizar un mapeo a lo largo del lecho catalítico. Por el contrario, si el haz incide en un gran área del lecho, se consigue un promedio a lo largo del reactor.



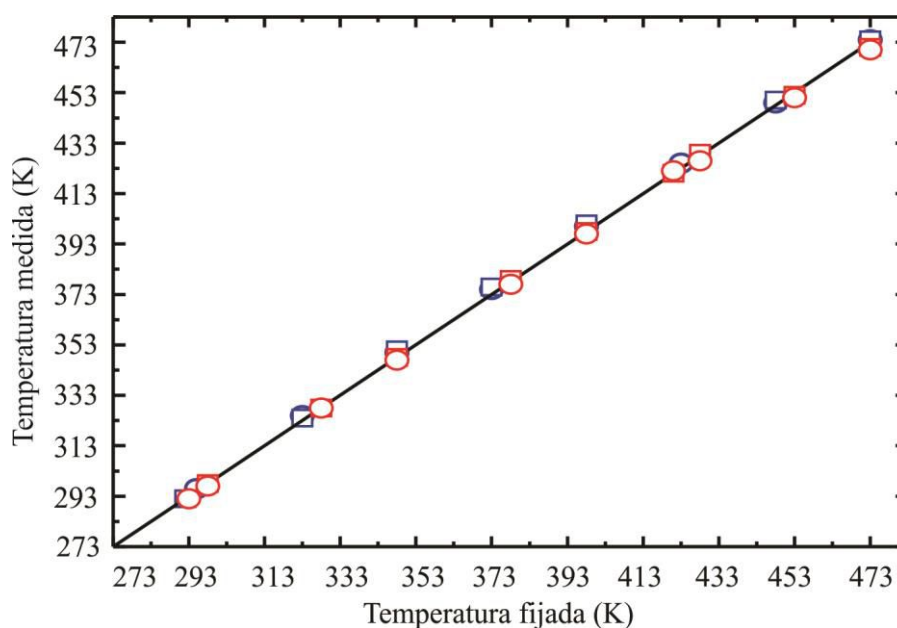
**Figura 7.9:** Esquema de la cámara de reacción de la celda desarrollada de DRIFT. La banda roja representa la porción del lecho catalítico "observada" por la radiación IR.

### 7.3.3 Caracterización de la celda/micro-reactor

#### 7.3.3.1 Medición de temperatura

Uno de los aspectos que presenta mayores inconvenientes en el diseño de la celda comercial es la gran diferencia de temperatura entre la lectura de la termocupla, colocada cerca del cartucho calefactor, y la temperatura real del lecho como se mostró en la Figura 7.3. En el diseño de la celda desarrollada, la lectura de la temperatura se realiza directamente dentro del lecho mediante una termocupla de 0.25 mm. A fin de verificar experimentalmente la ausencia de gradientes de temperatura dentro del lecho se realizaron una serie de medias variando el caudal (100 y 20 mL/min), empleando gases con diferentes conductividades térmicas (He y Ar) y variando la posición de la termocupla en el lecho: entrada y salida. Se utilizó un lecho conformado por 60 mg de alúmina ( $200 < dp < 140$  mesh), entre dos capas de 200 mg de arena de cuarzo molida (60 mesh).

En la Figura 7.10 se presentan los datos obtenidos comparando las lecturas de ambas termocuplas para las condiciones detalladas anteriormente. Se observa que no existen gradientes térmicos significativos entre las lecturas de ambas termocuplas. Una vez estabilizada la temperatura impuesta, la diferencia máxima leída fue de  $\pm 2$  K; y durante el aumento/descenso de temperatura (rampa de 5 K/min), la máxima diferencia observada entre ambas lecturas fue de  $\pm 5$  K. A fin de simplificar la visualización de la gráfica, sólo se muestran los resultados obtenidos para la termocupla inserta en el inicio del lecho catalítico (peor condición). Para las experiencias con la termocupla en la parte final del lecho los resultados fueron idénticos. Estos resultados muestran que la disposición utilizada y el relleno con arena de cuarzo previo al lecho, son efectivos para realizar el pre-calentamiento de los gases.



**Figura 7.10:** Correlación entre la temperatura leída mediante la termocupla inserta dentro del lecho catalítico lleno con 60 mg de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (temperatura de lecho) y la temperatura leída mediante la termocupla de control en contacto con el cartucho calefactor en la celda. Los colores representan los gases utilizados: Ar (rojo) y He (azul); los símbolos el caudal utilizado: 100 mL/min (cuadrados) y 20 mL/min (círculos).

### 7.3.3.2 Caracterización del transporte

La celda fue diseñada para que su aspecto geométrico se asemeje a un reactor flujo pistón. De esta manera, es posible realizar simultáneamente medidas espectroscópicas y cinéticas. A continuación se realiza un análisis del transporte de masa, para un mismo volumen de lecho, entre la nueva celda optimizada, la celda comercial y con un reactor de 1/4" (reactor normalmente utilizado para realizar medidas de reactividad).

En la figura inserta en la Tabla 7.2 se muestra esquemáticamente la ranura donde se deposita el catalizador para ser estudiado. La misma posee un volumen de 90  $\mu\text{L}$  y una sección de flujo de 6  $\text{mm}^2$ . Notar que el volumen se calcula para un  $L$  de 15 mm, es decir, para la ranura completamente llena de catalizador. Sin embargo, es posible emplear menos material, colocando antes y/o después del lecho material de relleno inerte (e.g. arena de cuarzo, lana de vidrio, etc.) En la Tabla 7.2 se muestran las dimensiones de la copa/ranura de la celda desarrollada, la celda comercial y un reactor tubular. Para un volumen de lecho de 90  $\mu\text{L}$ , la celda comercial posee una relación de aspecto de 0,55 y el reactor tubular de 1,8 (si no se diluye el catalizador); mientras que en la nueva celda la relación de aspecto con su  $D_H$  es 6,25.



**Tabla 7.2:** Dimensiones de la celda diseñada, la celda comercial y un reactor tubular

	Celda desarrollada	Celda comercial	Reactor tubular (1/4")
$V$	90 $\mu\text{L}$	14 mL (domo) ~ 90 $\mu\text{L}$ (copa)	90 $\mu\text{L}$
$D_H$ (mm)	2,4	6	4
$S$ (mm <sup>2</sup> )	6	28,27	12,56
Relaciones de aspecto	$L/b = 7,5$		
	$L/a = 5$		
	$L/D_H = 6,25$	$L/D_H = 0,55$	$L/D_H = 1,8$
	$L/d_p = 150$	$L/d_p = 30$	$L/d_p = 72$
	$D_H/d_p = 24$	$D_H/d_p = 60$	$D_H/d_p = 40$

$V = \text{volumen}$ ,  $S = \text{sección de flujo}$ ,  $D_H = \text{diámetro hidráulico}$ ,  $D_H = (4 \times \text{Perímetro mojado}) / (\text{Sección})$ .

Notar que la nueva celda posee una sección de flujo menor que el reactor tubular, lo que produce una mayor velocidad de los gases (para un mismo caudal). Esta mayor velocidad provoca un aumento en los coeficientes de transferencia de masa y energía (ver sección siguiente) sin cambiar el tiempo de residencia del reactor. Por ejemplo, para un caudal de 50 mL/min la velocidad media en la celda es de 13,9 cm/s y en el reactor tubular es de 6,6 cm/s. En la Tabla 7.3 se muestra la velocidad media para las diferentes celdas/reactores y los números adimensionales derivados para un diámetro de partícula  $d_p = 0,1$  mm; una densidad de gas  $\rho = 1,1$  Kg/m<sup>3</sup>; una viscosidad de gas  $\mu = 1,9 \times 10^{-5}$  Pa s; y un coeficiente de difusión efectivo en el lecho  $D_e = 0,1$  cm<sup>2</sup>/s.

El número de Reynolds es bajo ( $Re_p < 10$ ), por lo que el régimen de flujo es laminar para los tres casos. El número de Péclet representa la relación entre el transporte por convección y el transporte por difusión. En la celda nueva, el Péclet axial ( $Pe_L$ ) y el Péclet radial ( $Pe_r$ ) es mayor que en los otros casos, por lo que la dispersión, tanto axial como radial, está minimizada.

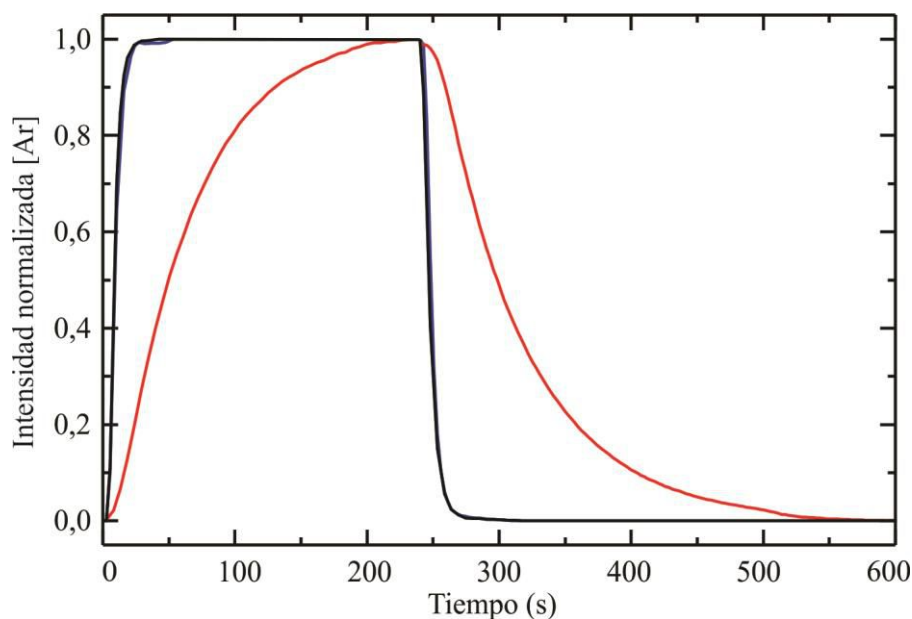
**Tabla 7.3:** Características y números adimensionales de la celda diseñada, la celda comercial y un reactor tubular.

	Celda nueva	Celda comercial	Reactor tubular (1/4")
$v_g$ (cm/s)	13,9	2,95	6,6
$\tau$ (s)	0,108	16,8 (domo) 0,108 (copa)	0,108
$Re_p = \frac{v_g \rho d_p}{\mu}$	0,8	0,2	0,4
$Pe_p = \frac{v_g d_p}{D_i}$	1,4	0,3	0,7
$Pe_L = \frac{v_g L}{D_i}$	209	10	48
$Pe_r = \frac{v_g D_H}{D_i}$	31,44	17,7	26,4

$v_g$  = velocidad gas (sección libre),  $\tau$  = tiempo de residencia,  $Re_p$  = número de Reynolds de partícula,  $Pe_L$  es el número de Péclet axial,  $Pe_r$  el número de Péclet radial y  $Pe_p$  el número de Péclet de partícula. Calculados para  $Q_v = 50$  mL/min;  $d_p = 0,1$  mm;  $\rho = 1,1$  Kg/m<sup>3</sup>;  $\mu = 1,9 \times 10^{-5}$  Pa s;  $D_e = 0,1$  cm<sup>2</sup>/s

Por otro lado, se describió el problema de la celda de Harrick con el domo y la zona de volumen muerto, los cuales producen un lento intercambio de reactivos. En la celda desarrollada se eliminó el domo, colocando el cristal justo encima del lecho catalítico. De esta manera la celda no posee volúmenes muertos.

Para estudiar el comportamiento fluido-dinámico de la celda desarrollada se realizaron cambios de Ar(2%)/He a He. En la Figura 7.11 se muestran las evoluciones de las señales registradas mediante el MS colocado a la salida de la celda durante el cambio de He a Ar(1%)/He y a He nuevamente con un caudal de 10 mL/min con la celda vacía (sin catalizador). A modo comparativo se muestran también los resultados obtenidos con la celda comercial y en un experimento blanco empleando un micro-reactor tubular de 1/4". Como puede verse, la respuesta en la celda coincide prácticamente con la obtenida en el experimento blanco, alcanzando el máximo de la señal en ca. 29 s; mientras que la señal obtenida en la celda comercial llega al máximo en ca. 240 s. En la Tabla 7.4 se muestran los tiempos necesarios para alcanzar el máximo de la señal para tres caudales diferentes. Notar aquí que los tiempos de intercambio medidos experimentalmente con el MS incluyen los volúmenes de las tuberías antes y después de la celda. Estos volúmenes son mayores a 90  $\mu$ L, por lo cual el tiempo de intercambio resulta mayor al tiempo de residencia informado en la Tabla 7.2.



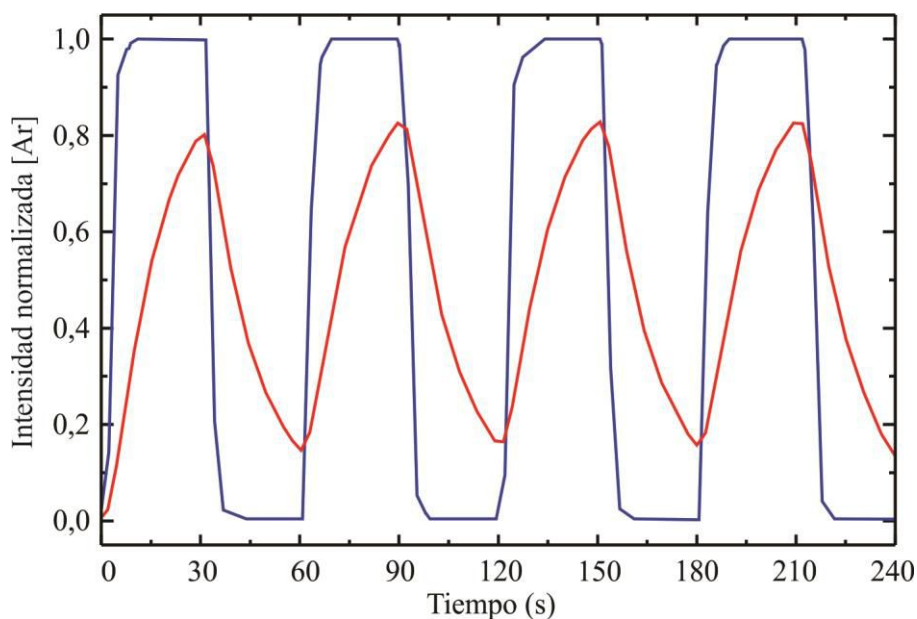
**Figura 7.11:** Evolución de la señal de MS normalizada del Ar para un caudal de 10 mL/min. Los colores corresponden a la celda comercial (rojo), celda desarrollada (azul) y al blanco (negro).

**Tabla 7.4:** Tiempo de intercambio de Ar(2%) para diferentes caudales.

		Caudal (mL/min)	10	30	50
Tiempo de intercambio (s)*	Blanco		28	10	8
	Celda nueva		29	11	8
	Celda comercial		240	150	85

\*Calculado al alcanzar el 99,5% de la señal máxima

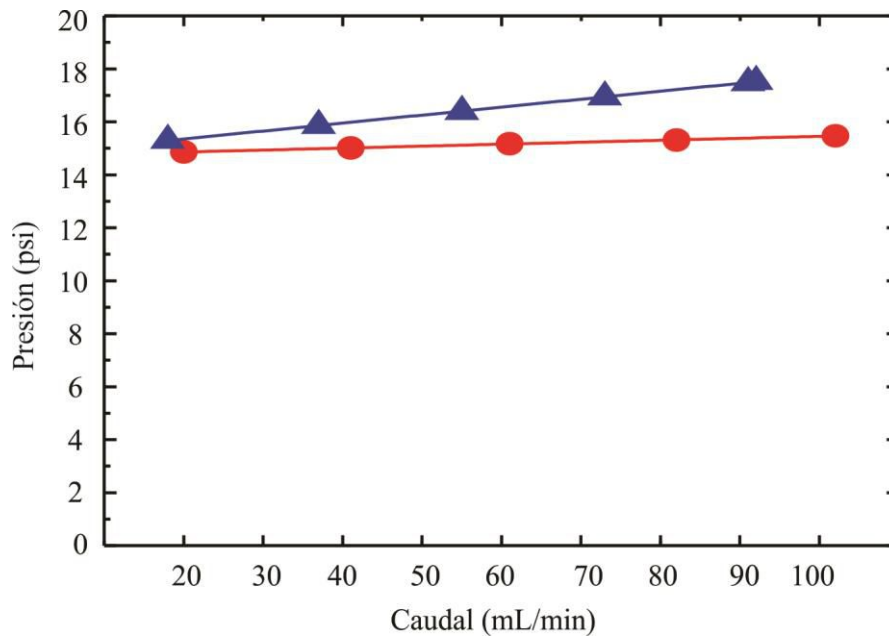
La ausencia de volumen muerto en el diseño optimizado de la celda de DRIFT permite realizar un cambio rápido de reactivos, lo cual es indispensable para estudiar reacciones rápidas por medio de experimentos transitorios. Por el contrario, el gran volumen del domo de la celda de DRIFT (ca. 14 mL) imposibilita la generación de estímulos a gran frecuencia. Por ejemplo, al realizar experimentos de MES con una frecuencia de 16,67 mHz (cambio de válvula cada 30 s) y con un caudal de 50 mL/min la señal de Ar oscila entre 80 y 20% de su valor máximo (Figura 7.12). Cabe señalar, que este retardo en el llenado de la celda fue tenido en cuenta durante los experimentos detallados en el Capítulo 6.



**Figura 7.12:** Evolución de la señal de MS normalizada del Ar durante un experimento de MES ( $Q = 50$  mL/min;  $\omega = 16,67$  mHz). Los colores corresponden a la celda comercial (rojo) y a la celda desarrollada (azul).

Desde otro punto de vista, si bien el aumento de la velocidad de gas mejora la transferencia de masa y energía externa (fluido-partícula) y minimiza los efectos de dispersión, un gran aumento de la velocidad del gas puede ocasionar una caída de presión considerable en la celda, cambiando la presión parcial de los gases y modificando la velocidad de reacción a lo largo del reactor. Con el fin de evaluar el gradiente de presión a lo largo del reactor, se realizó una curva de calibrado variando el caudal de gas (He) en un lecho de 200 mg de cuarzo molido (60 mesh) y 60 mg de alúmina ( $200 < d_p < 140$  mesh). En la Figura 7.13 se muestra la presión medida con el controlador de caudal másico en función del caudal para la celda vacía (sin catalizador) y con el lecho catalítico. Se observa que la velocidad cambia linealmente con la presión, típico del régimen laminar ( $Re$  bajo). De la curva, se puede obtener la permeabilidad del lecho ( $K_L$ ) ajustando los datos con la ecuación de Darcy [42,39]:

$$\frac{Q_v}{S} = v_g = \frac{K}{\mu} \left( -\frac{dp}{dz} \right) \quad (7.1)$$



**Figura 7.13:** Presión absoluta en función del caudal para la celda vacía (rojo) y para la celda llena con 200 mg de arena de cuarzo y 60 mg de alúmina. Del ajuste de los datos:  $K_L = 5,13 \times 10^{-12} \text{ m}^2$

Como se observa en la curva de la celda llena (color azul) la caída de presión para un caudal de 50 mL/min es de apenas 1 psi, produciendo una diferencia de presión del 7%. Este valor es bajo y totalmente despreciable frente a los errores intrínsecos de los equipos utilizados (DRIFT+MS). Con esta experiencia se puede concluir que los gradientes de presión en el lecho catalítico no afectarán las medidas cuantitativas.

### 7.3.4. Evaluación de los límites operacionales

#### 7.3.4.1 Transferencia de masa y energía fluido-partícula en estado estacionario

Con el fin de evaluar las limitaciones a la transferencia de masa y energía externa *a priori*, es decir durante la etapa de diseño, se deben estimar los coeficientes de transferencia para las condiciones normalmente utilizadas. Para calcular los coeficientes de transferencia fluido-partícula se utilizaron los factores de Chilton-Colburn [42,39]:

$$j_D = j_H = 1,66 NRe_p^{-0,51} \quad (7.2)$$

$$0,01 < NRe_p < 50$$

Donde  $j_D$  y  $j_H$  están dados por:

$$j_D = Sh Re_p^{-1} Sc^{-1/3} \quad (7.3)$$

$$j_H = NuRe_p^{-1}Pr^{-1/3} \quad (7.4)$$

De estas ecuaciones, se pueden obtener los coeficientes de transferencia de masa fluido-partícula ( $k_g$ ) y de energía fluido-partícula ( $h_f$ ):

$$k_g = j_D \frac{G}{\rho} Sc^{-2/3} \quad (7.5)$$

$$h_f = j_H c_p G Pr^{-2/3} \quad (7.6)$$

donde,  $Sh = \frac{kd_p}{D_i}$  es el número de Sherwood,  $Sc = \frac{\mu}{\rho D_i}$  es el número de Schmidt,  $Nu = \frac{hd_p}{\lambda}$  es el número de Nusselt,  $Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda}$  es el número de Prandtl,  $D_i$  es el coeficiente de difusión del soluto,  $\mu$  es la viscosidad del fluido,  $c_p$  es la capacidad calorífica y  $\lambda$  es la conductividad térmica. A modo de ejemplo, si consideramos He como gas de dilución, alúmina como sólido típico de 0,1 mm de diámetro de partícula, para un caudal de 50 mL/min es posible calcular los coeficientes de transferencia fluido-partícula: coeficiente de transferencia de masa,  $k_g = 1480$  cm/s y el coeficiente de transferencia de energía,  $h_f = 1702$  W/(m<sup>2</sup> K).

Considerando una reacción de primer orden, es posible determinar la constante de reacción ( $k_s$ ) máxima para evitar gradientes de temperatura y concentración. La relación entre la concentración en la superficie del catalizador ( $C_i^s$ ) y la concentración en el seno de la fase gas ( $C_i^0$ ) viene dado por [39]:

$$\frac{C_i^s}{C_i^0} = \frac{k_g a_s}{k_s a_v + k_g a_s} \quad (7.7)$$

donde,  $a_v$  es el área reactiva del catalizador por unidad de volumen,  $a_s$  es el área externa de la partícula por unidad de volumen. Por ejemplo, tomando una densidad de catalizador de 2 g/cm<sup>3</sup> y una  $S_{BET}$  de 50 m<sup>2</sup>/g; el área superficial de reacción es:  $a_v = S_{BET} \rho = 1 \times 10^6$  cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>. Para un diámetro de partícula de 0,1 mm; el área externa es  $a_s = 6/d_p = 600$  cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>.

La diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) entre el fluido y la superficie del catalizador, relacionada con la temperatura del fluido está dada por:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{k_s a_v C_i^0 (-\Delta H_r) 1}{h_f a_s T} \quad (7.8)$$

donde,  $\Delta H_r$  es el calor de reacción.

Como criterio para garantizar la ausencia de gradientes de concentración y temperatura en la superficie del catalizador, se establece que los valores de concentración y temperatura no deben discrepar en +/- al 10% del valor en el seno de la fase gas, en otras palabras, la relación

$C_i^s/C_i^0$  debe ser mayor a 0,9 y la relación  $|\Delta T/T|$  debe ser menor a 0,1. Por ejemplo, para una reacción muy exotérmica (condición más exigente), como la oxidación de CO ( $\Delta H_r = -283$  kJ/mol,  $P = 1$  atm,  $T = 298$  K,  $C = 4 \times 10^{-4}$  mol de CO/L), la constante de reacción superficial, debe ser:  $k_s \leq 0,1$  cm/s para cumplir con la condición de ausencia de gradiente de concentración; y  $k_s \leq 0,026$  cm/s para cumplir con la condición de ausencia de gradiente de temperatura.

### 7.3.4.2 Transferencia de masa y energía intra-partícula en estado estacionario

Para analizar los fenómenos de transferencia de masa internos, se utilizará el módulo de Thiele ( $\phi$ ):

$$\phi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k_s a_v}{D_{ef}}} \quad (7.9)$$

donde,  $D_{ef}$  es el coeficiente de difusión efectivo en la partícula. El módulo de Thiele, debe ser menor a 1 para evitar gradientes dentro de las partículas. Así, para los datos utilizados la constante de reacción superficial debe ser  $k_s < 0,036$  cm/s para evitar gradientes de concentración intra-partícula. [notar que este límite es menos exigente que el calculado en la sección anterior].

Para el análisis de la transferencia de energía dentro de la partícula, el criterio es [39]:

$$\frac{\Delta T_{m\acute{a}x}}{T_s} = \frac{(-\Delta H_r) D_{ef} C_i^0}{\lambda_{ef} T_s} \quad (7.10)$$

donde,  $\lambda_{ef}$  es la conductividad térmica efectiva del catalizador y  $T_s$  es la temperatura en la superficie externa del catalizador. Para evitar gradientes de temperatura en la partícula de catalizador la relación  $\Delta T_{m\acute{a}x}/T_s$  debe ser lo suficientemente pequeña. Para una conductividad térmica de  $\lambda_{ef} = 4 \times 10^{-3}$  W/(cm K) y los valores antes utilizados, la relación  $\Delta T_{m\acute{a}x}/T_s$  da 0,01. Por lo cual, los gradientes intra-partícula de temperatura pueden ser despreciados.

Notar que para este ejemplo particular, oxidación de CO(1%), la limitación a tener en cuenta es el gradiente de temperatura fluido-partícula, es decir la condición más restrictiva:  $k_s \leq 0,026$  cm/s . Los cálculos realizados, deben repetirse para cada experimento específico y determinar la ausencia de limitaciones de transferencia de masa.

### 7.3.4.3 Transferencia de masa y energía en estado transitorio

Cuando se realiza un experimento transitorio, como por ejemplo el cambio de composición de un reactivo en un experimento c-MES, la reacción puede encontrarse limitada por el transporte de masa durante el transitorio hasta alcanzar el nuevo estado estacionario. La velocidad de reacción y la capacidad de adsorción del catalizador influyen en la respuesta.

Moulijn et al. [43] desarrollaron criterios para examinar la transferencia de masa y energía en experimentos transitorios. Analizando el caso de un catalizador no poroso en donde se produce una reacción superficial de primer orden y donde hay acumulación en la superficie, determinaron un criterio empleando el número de Carberry  $\left(Ca = \frac{r_{obs}}{k_g a_s C_i^0}\right)$  y el tiempo adimensional  $\left(\tau_{ex} = \frac{k_g a_s}{\varepsilon} t\right)$ . Donde,  $k_g$ ,  $\varepsilon$  y  $a_s$  fueron definidos en las secciones anteriores,  $r_{obs}$  es la velocidad de reacción observada y  $t$  representa el tiempo durante el experimento transitorio.

De esta forma se define el factor de eficiencia,  $\eta_{ex}$  [43]:

$$\eta_{ex} = \frac{r_{obs}}{r_{max}} = \frac{k_s a_v C_A^S}{k_s a_v C_A^0} = \frac{C_A^S}{C_A^0} = 1 - Ca \quad (7.11)$$

donde,  $r_{max}$  es la velocidad de reacción máxima. Para una reacción de primer orden en estado estacionario, el factor de eficacia  $\eta_{ex}$  debe ser mayor a 0,9; o dicho en otras palabras, el  $Ca$  menor a 0,1. En el caso de un experimento en estado transitorio se puede utilizar como criterio, que la desviación respecto del criterio en estado estacionario sea menor al 10%. Esta condición se cumple para un tiempo adimensional ( $\tau_{ex}$ ) mayor que 2,9 [43].

Para los parámetros utilizados, el tiempo ( $t$ ) debe ser mayor a  $1,6 \times 10^{-6}$  s; un valor cinco órdenes de magnitud menor que el tiempo de residencia (Para  $Q_v = 50$  mL/min,  $\tau = 0,11$  s). En otras palabras, para una reacción con parámetros de estos ordenes de magnitud, luego del llenado de la celda ya se alcanza el criterio de estado estacionario.

Ahora bien, para el caso de un catalizador poroso, debe tenerse en cuenta el transporte extra e intra-partícula en simultáneo. En este caso, el tiempo adimensional se define como:

$$\tau_{in} = \frac{D_{ef}}{\varepsilon_p R^2} t \quad (7.12)$$

donde,  $\varepsilon_p$  es la porosidad de la partícula de catalizador,  $R$  el radio medio de partícula y  $D_{ef}$  el coeficiente de difusión efectivo del soluto en el catalizador. Además, deben tenerse en cuenta el número de Sherwood  $Sh = \frac{k_g R}{D_{ef}}$  y el módulo de Thiele ( $\phi$ ). Con los parámetros utilizados se



puede estimar un número de  $Sh > 148$  ( $D_{ef} < 0,1 \text{ cm}^2/s$ ), lo que significa, que la concentración en la superficie del catalizador es igual a la concentración en el seno de la fase gas.

Moulijn et al. [43] analizaron el tiempo adimensional necesario para alcanzar una concentración promedio en el catalizador del 90% de la concentración en el seno de la fase gas. Determinaron que el tiempo debe ser mayor que 0,25 para un  $Sh$  mayor a 5. Por lo tanto, el tiempo necesario es  $t=1,25 \times 10^{-3}$  s, el cual está en el rango de dos órdenes de magnitud menor que el tiempo de residencia de la celda.

Resumiendo, la combinación de partículas de pequeño tamaño (0,1 mm), el pequeño volumen de la celda (90  $\mu\text{L}$ ) y altas velocidades de flujo producen que el tiempo de llenado de la celda sea mucho mayor que el tiempo necesario para que se establezca el perfil de concentraciones.

#### 7.3.4.4 Correlación de datos espectroscópicos y cinéticos

Como se mencionó en la introducción de este capítulo, el objetivo del desarrollo de una nueva celda micro-reactor en modo DRIFT es generar la capacidad de realizar análisis espectroscópicos de especies superficiales y cinéticos de las concentraciones a la salida de la celda en forma simultánea y correlacionada. Por lo tanto, para lograr este propósito en la celda diseñada, se debe garantizar que la concentración a lo largo del lecho sea lo más uniforme posible.

La geometría de la celda permite “observar” un lado del lecho catalítico. Considerando que la sección del haz de IR empleado es mayor que el lecho, y habida cuenta que según el análisis realizado en la sección 7.3.2 no existen gradientes “radiales/transversales”, es aceptable que la señal colectada es un promedio de lo que ocurre a lo largo del mismo. Por ejemplo, para una especie adsorbida, la medición por IR sería proporcional a la concentración superficial promedio. Entonces, para poder correlacionar este promedio de concentración superficial de especies con la concentración de reactivos y productos en la fase gas a la salida de la celda, es necesario desarrollar un criterio operacional.

El balance de masa para la especie  $i$  con una reacción superficial, considerando modelo pseudo-homogéneo 1-D ( $Pe_L$  y  $Pe_r$  altos, *i.e.* difusión despreciable) está dado por [39]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial C_i}{\partial x} v_g = -\varepsilon^{-1} a_v r_i(C_i) \quad (7.13)$$

Tomando como ejemplo una adsorción, el cubrimiento superficial  $\Gamma(x, t)$  está dado por:

$$r_i = \frac{d\Gamma}{dt} = k_a C_i (\Gamma_0 - \Gamma) - k_d \Gamma \quad (7.14)$$

Al igual que en el Capítulo 3, este conjunto de ecuaciones puede escribirse en forma adimensional:

$$\frac{\partial C_i^*}{\partial \tau_c} + \frac{\partial C_i^*}{\partial \eta} = -Da_I [C_i^* (1 - \theta) - \overline{K_D} \theta] \quad (7.15)$$

donde,  $Da_I = \frac{\varepsilon^{-1} a_v k_a \Gamma_0 L}{v_g}$  es el número de Dämkohler tipo I [39,44], el cual relaciona la velocidad máxima de reacción, con el transporte de masa por convección en sentido axial en la celda. Para el caso en que la celda está llena ( $t > \tau = 0,11$  s), se puede considerar estado cuasi-estacionario, tal como se detalló en la sección anterior, y analizar las ecuaciones para  $\theta \ll 1$ :

$$\frac{\partial C_i^*}{\partial \eta} = -Da_I C_i^* \quad (7.16)$$

Integrando la ecuación 7.16 con  $\eta = 0$ ;  $C_i^* = 1$ , la concentración en función del largo de la celda es:

$$C_i^* = \exp[-Da_I \eta] \quad (7.17)$$

Si se considera una conversión menor al 20%, es decir  $C_i^* < 0,8$  cuando  $\eta = 1$ , el Dämkohler tipo I debe ser menor a 0,1 ( $Da_I < 0,22$ ). Por lo tanto el producto  $k_a \Gamma_0$  ( $k_s$ ) debe ser menor a  $4,1 \times 10^{-6}$  cm/s. Más aún, se podrían medir velocidades de reacción mayores y utilizar un modelado adecuado para determinar constantes de reacción. Si, por ejemplo, se tiene un 99,9% de conversión justo a la salida de la celda, el valor de la constante de reacción es  $k_s = 1,28 \times 10^{-4}$  cm/s. Este valor obtenido es mucho menor que los valores máximos dispuestos para las limitaciones de transferencia de masa. Por lo que, con los parámetros utilizados, siempre se estará en condiciones de control químico.

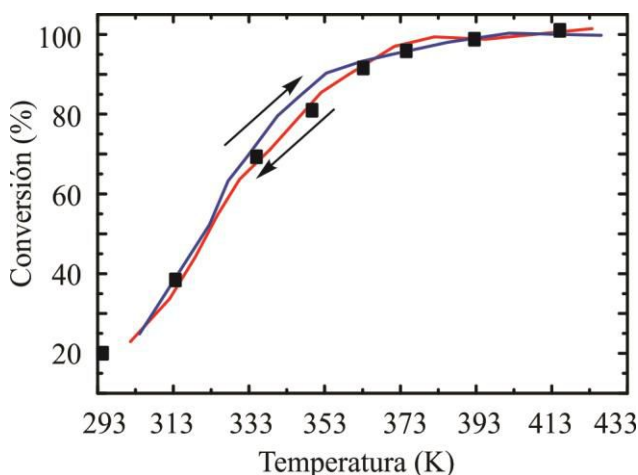
Sin embargo, una alta conversión, es decir, un gradiente de concentración a lo largo de la celda limita la correcta correlación entre especies superficiales y las concentraciones a la salida del reactor.

### 7.3.5 Caso de estudio: oxidación de CO sobre un catalizador de Au(1,87%)/CeO<sub>2</sub>

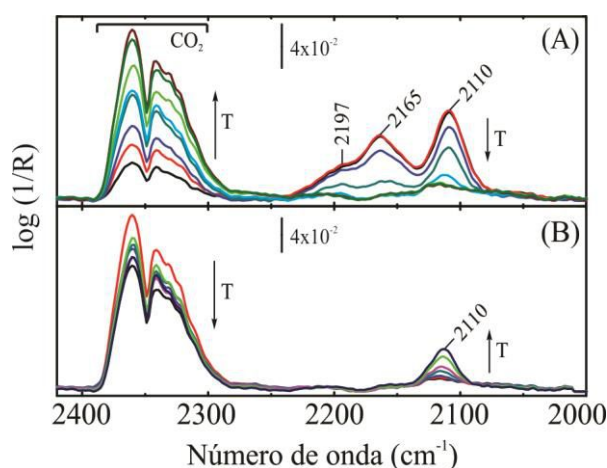
A modo de ejemplo del empleo de la celda micro-reactor diseñada y caracterizada en este Capítulo, se presentan los resultados obtenidos a partir del estudio de la reacción de oxidación de CO sobre un catalizador de oro soportado en óxido de cerio [37,38].

### 7.3.5.1 Medición de la curva de *light-off* para la oxidación de CO empleando la celda DRIFT

En la Figura 7.14 se muestra la curva de *light-off* de calentamiento y enfriamiento del catalizador activado de Au/CeO<sub>2</sub> durante la oxidación de CO estudiado simultáneamente por DRIFT y MS. Se observa que a 303 K la conversión es del 22%, aumentando progresivamente hasta llegar al 100% de conversión a 378 K. La temperatura para el 50% de conversión (T<sub>50</sub>) fue 322 K. Durante el enfriamiento no se observó desactivación del catalizador. Los puntos en la figura representan las conversiones medidas empleando un micro-reactor tubular de 1/4" de diámetro [38]. Se observa un excelente acuerdo entre ambas mediciones independientes, lo cual verifica que la celda se comporta como un micro-reactor convencional de flujo pasante [38].



**Figura 7.14:** Curva de *light-off* para la oxidación de CO, haciendo fluir CO(1%)+O<sub>2</sub>(0,6%)/He (50 mL/min, 48,9 mg Au/CeO<sub>2</sub>). La curva roja es aumentando la temperatura (5 °C/min) y la azul es enfriando. Los puntos en la figura representan las conversiones medidas empleando un micro-reactor convencional de flujo pasante.



**Figura 7.15:** Espectros de DRIFT tomados durante la oxidación de CO, haciendo fluir CO(1%)+O<sub>2</sub>(0,6%)/He (50 mL/min). Los espectros fueron tomados durante (A) el calentamiento de 303 a 423 K (5 °C/min) y (B) durante el enfriamiento de 423 a 303 K.

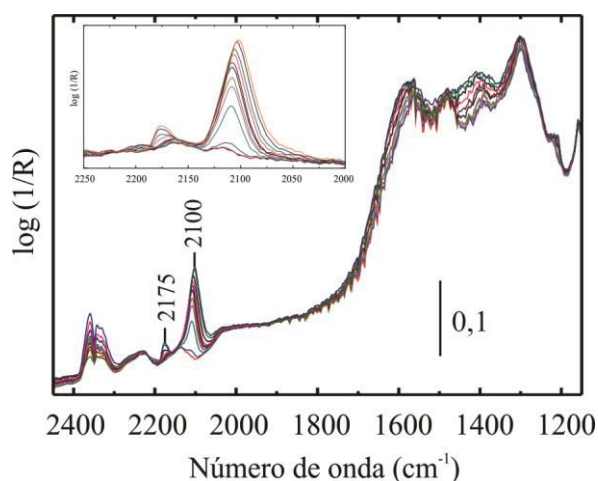
En la Figura 7.15 A y B se muestran los espectros IR en la zona de 2400 a 2000 cm<sup>-1</sup> obtenidos simultáneamente a los valores de conversión durante el calentamiento y enfriamiento de la celda. Durante el calentamiento observa claramente el aumento de la señal de CO<sub>2</sub> en la fase gas a medida que aumenta la temperatura, como así también la evolución de las señales en la zona de carbonilos. Durante el calentamiento se registró la disminución de las intensidades de las bandas a 2165 cm<sup>-1</sup> asignada a CO adsorbido sobre sitios Au<sup>+δ</sup> y a 2110 cm<sup>-1</sup> asignada a CO adsorbido sobre Au<sup>0</sup>. Adicionalmente se registró una señal a 2197

$\text{cm}^{-1}$  que no ha podido ser asignada a una especie hasta el momento, pero posiblemente se deba a grupos isocianato remanentes del precursor empleado en la preparación del catalizador. Durante el enfriamiento se regenera la señal en la región de  $2010 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a CO sobre Au metálico y se observa un hombro a ca.  $2125 \text{ cm}^{-1}$  que puede asignarse a O-Au<sup>0</sup>-CO como en el Capítulo 6.

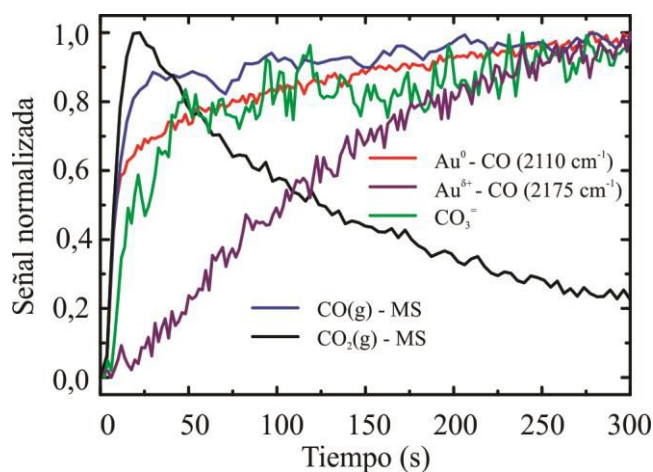
### 7.3.5.2 Adsorción de CO

A continuación de la curva de *light-off*, habiendo estabilizado el catalizador, se barrió la celda con He puro durante 20 minutos a 303 K. Pasado este tiempo no se observan señales de  $\nu(\text{CO})$ .

En la figura Figura 7.16 se presenta los espectros colectados durante la adsorción de CO, luego de cambiar el flujo desde He a CO(1%)/He (50 mL/min, 303 K). Se observa el crecimiento de las señales a  $2175$  y  $2110 \text{ cm}^{-1}$ , esta última, desplazándose a menores números de onda a medida que aumenta su intensidad, hasta centrarse en  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , y de las bandas en la zona de carbonatos. Las señales a  $2110$ - $2100 \text{ cm}^{-1}$  y  $2175 \text{ cm}^{-1}$  se asignan, de forma similar a lo realizado en el capítulo anterior, a CO adsorbido sobre sitios Au metálico, (Au<sup>0</sup>-CO) [45-50], y sobre Au catiónico, (Au<sup>+δ</sup>-CO) [45-50], respectivamente.



**Figura 7.16:** Espectros de DRIFT tomados durante la adsorción de CO(1%)/He (50 mL/min, 303 K).



**Figura 7.17:** Señales de IR y MS normalizadas durante el cambio de He a CO(1%) (50 mL/min, 303 K). Las curvas corresponden a: Au<sup>0</sup>-CO =  $2110 \text{ cm}^{-1}$  (roja); Au<sup>+δ</sup>-CO =  $2175 \text{ cm}^{-1}$  (violeta), CO<sub>3</sub><sup>-</sup> =  $1700$ - $1150 \text{ cm}^{-1}$  (verde), CO(g): m/e = 28 (azul) y CO<sub>2</sub>(g): m/e = 44 (azul).

En la Figura 7.17 se presentan simultáneamente las evoluciones de las señales IR integradas de las especies adsorbidas y de las señales en la fase gas colectadas por el MS. De forma similar a como ha realizado en capítulos anteriores, a partir del ajuste de los datos de la evolución de especies adsorbidas es posible estimar valores de constantes de cinéticas para el proceso de adsorción. Sin embargo, el MS mostró que durante el ingreso de CO a la celda se produce, transitoriamente, CO<sub>2</sub>(g) cuyo máximo se encuentra a ca 20 s y luego decrece hasta desaparecer. La generación de CO<sub>2</sub> en ausencia de oxígeno en la fase gas, se debe a especies oxígeno adsorbidas (O<sub>s</sub>) que permanecen en el catalizador aún luego de purgar la celda durante 20 min. Recientemente el grupo de Behm reportó resultados similares al investigar la adsorción y reacción de CO y O<sub>2</sub> sobre catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> [51] y Au/TiO<sub>2</sub> [52]. Esto impide realizar un ajuste de las evoluciones del cubrimiento para obtener constantes cinéticas de adsorción. No obstante, a continuación se mostrará que es posible obtener información cuantitativa de las especies adsorbidas a partir de la mediación simultánea de los espectros IR y de la concentración por MS.

A partir de la integración de la señal de CO<sub>2</sub> (m/e = 44) (calibrada en un experimento adicional empleando una mezcla de CO<sub>2</sub>(1%)/He) se estimó una producción de 2,7 μmol de CO<sub>2</sub>. Del mismo modo, se estimó la cantidad de CO consumida a partir de la diferencia entre las señales integradas de CO (m/e = 28) durante este experimento y en una experiencia en blanco (sin adsorción), la cual es de 5,2 μmol. La diferencia, entre el la cantidad consumida de CO y el CO<sub>2</sub> producido, 2,5 μmol, corresponde a la adsorción de CO sobre oro (Au-CO) y sobre sitios del soporte en forma de carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>=</sup>). Por simplicidad se desprecia aquí la cantidad de CO adsorbido sobre sitios Au<sup>δ+</sup>.

$$\text{CO (consumo total)} = \text{CO (consumido en la reacción)} + \text{Au-CO} + \text{CO}_3^=$$

$$5,2 \mu\text{mol} = 2,7 \mu\text{mol} + \text{Au-CO} + \text{CO}_3^=$$

Lopez-Haro et al. [53] estimaron el cubrimiento de CO a temperatura ambiente sobre nanopartículas de oro soportadas empleando combinación de isotermas de adsorción volumétricas de CO y análisis nanoestructural de las partículas de oro por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Para las condiciones aquí empleadas el cubrimiento de las partículas de Au es de aproximadamente 40% ( $\theta_{\text{Au-CO}} = 0,4$ ). A partir de la carga de oro y su dispersión (ver Tabla 7.1), se puede estimar que la cantidad de CO adsorbido sobre oro (Au-CO) es cercana a 1,2 μmol. Por lo tanto la cantidad de carbonatos formados estaría en el orden de 1,3 μmol. A su vez, empleando estos valores es posible estimar un coeficiente de absortividad molar para estas especies. En la Tabla 7.5 se resumen estos resultados. Es importante destacar aquí que los valores presentados son aproximados y

no se ha realizado un análisis exhaustivo de las posibles fuentes de error en los mismos. Estos datos ilustran la potencialidad del sistema experimental desarrollado para investigaciones futuras.

**Tabla 7.5:** Cantidad de moles y absorptividad molar de las especies durante la adsorción de CO

	Número de moles (μmol)	Absortividad molar, $\epsilon_\lambda$ (m <sup>2</sup> /μmol)
CO consumido	5,2	-
CO <sub>2</sub> producido	2,7	-
CO adsorbido sobre Au	1,2	9,13
CO adsorbido como CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	1,3	29,5

$\epsilon_\lambda = AI/\Gamma$ . AI: absorbancia integrada de la señal IR.  $\Gamma$ : concentración superficial (μmol/m<sup>2</sup>)

Con estos datos se puede estimar la cantidad de oxígeno superficial consumido durante la adsorción de CO:

$$\text{O-S (consumido)} = \text{CO}_2(\text{rxn}) + 2 \times \text{CO}_3^=$$

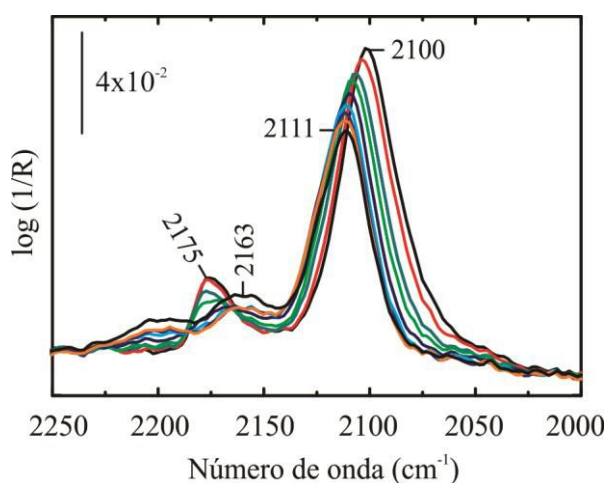
$$\text{O-S (consumido)} = 2,7 \mu\text{mol} + 2 \times 1,3 \mu\text{mol} = 5,3 \mu\text{mol}$$

Este resultado se puede normalizar por el área del catalizador dando 1,93 μmol O-S/m<sup>2</sup><sub>cat</sub>. En los trabajos de Behm et al. [51] se reportó un consumo de O superficial de 1,66 μmol O-S/m<sup>2</sup><sub>cat</sub>, lo cual está en razonable acuerdo con los datos aquí calculados.

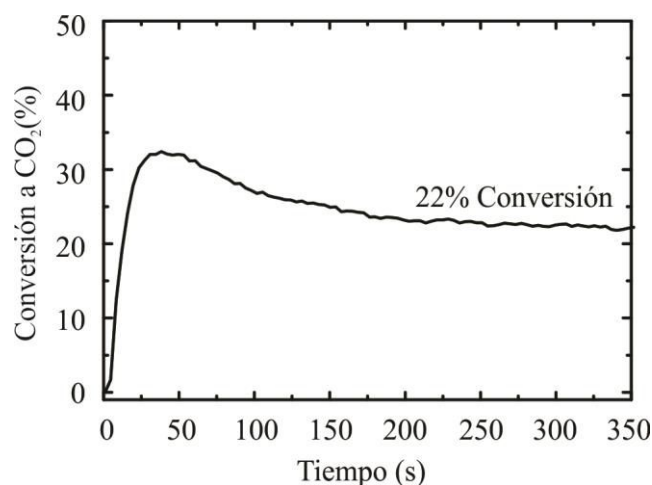
### 7.3.5.3 Estudios transitorios de la oxidación de CO

Una vez alcanzado el estado estacionario (*i.e.*, cuando las señales de CO adsorbido se mantuvieron estables), se cambió la corriente desde CO(1%)/He a mezcla de reacción CO(1%)+O<sub>2</sub>(0,6%)/He (Figura 7.18). Se observa que la señal en 2100 cm<sup>-1</sup> disminuye su intensidad y se desplaza a mayores frecuencias, centrándose en 2111 cm<sup>-1</sup>; y la señal en 2175 cm<sup>-1</sup> desaparece junto con el surgimiento de una señal en 2163 cm<sup>-1</sup>. La asignación de estas señales se realiza más adelante. En la Figura 7.19 se muestra la evolución de la concentración de CO<sub>2</sub>(g). Se observa el crecimiento de la señal hasta alcanzar un máximo de 33% en ca. 39 s y luego decae lentamente hasta alcanzar el estado estacionario de 22% de conversión. La velocidad de reacción para el estado estacionario es  $r_m = 1,6 \times 10^{-6}$  mol/g<sub>cat</sub> s. Expresando esta velocidad de reacción como de pseudo-primero orden respecto del CO ( $r_m = k_s a_v C_{CO}^0 / \rho_{cat}$ ) se estima la constante superficial  $k_s = 6,9 \times 10^{-6}$  cm/s. Este valor es, al menos, 3 órdenes de

magnitud menor que los límites superiores establecidos en la sección 7.3.3. Por lo tanto, la reacción se encuentra en control químico.



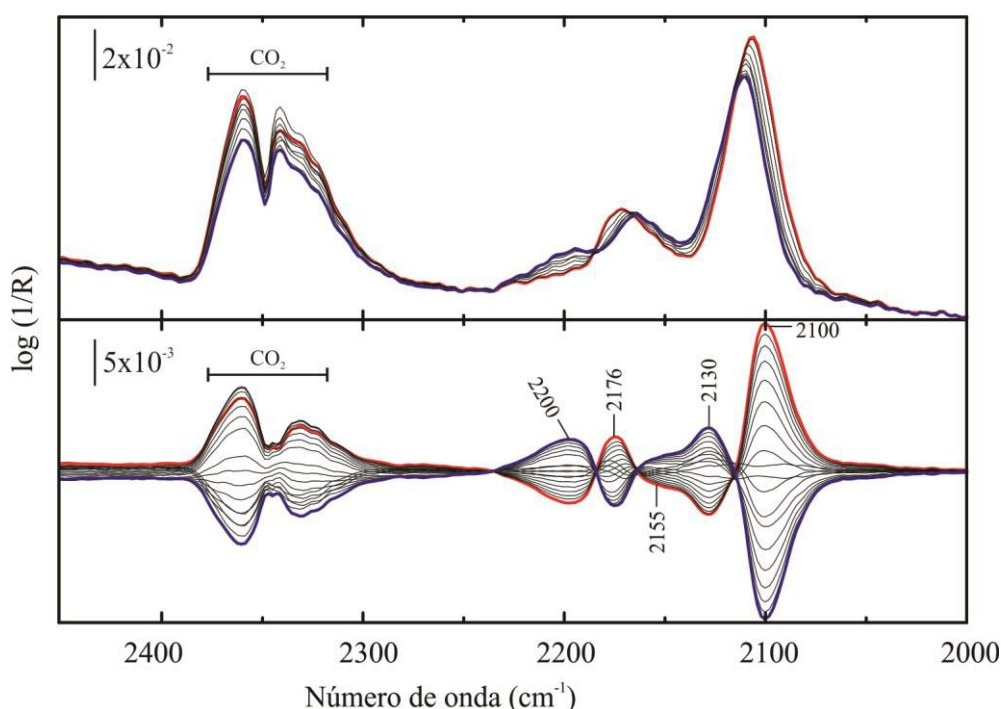
**Figura 7.18:** Espectros de DRIFT tomados durante el cambio de CO(1%)/He a la mezcla de reacción CO(1%)+O<sub>2</sub>(0,6%)/He (50 mL/min, 303 K).



**Figura 7.19:** Concentración de CO<sub>2</sub>(g) mediada con el MS durante cambio de CO(1%)/He a la mezcla de reacción CO(1%)+O<sub>2</sub>(0,6%)/He (50 mL/min, 303 K).

Para analizar en mayor detalle la asignación de las señales se realizaron experimentos de c-MES intercambiando entre una corriente de CO(1%)/He a CO(1%)+O<sub>2</sub>(0,6%)/He, es decir modulando la concentración de O<sub>2</sub> y manteniendo constante la de CO. En la Figura 7.20 A y B se presentan los espectros resueltos en tiempo, durante un ciclo completo ( $\omega = 16,67$  mHz), y resueltos en fase, respectivamente. Los espectros que se observan son una combinación lineal entre los espectros mostrados en las Figuras 7.16 y 7.18, sin poder identificar nuevas señales. Como puede observarse, los cambios en las señales IR resueltos en el tiempo son relativamente pequeños. Luego de aplicar el algoritmo de PSD se distinguen claramente las señales que son afectadas por el estímulo a: 2200, 2176, 2155, 2130 y 2100 cm<sup>-1</sup> (Figura 7.20B).

Las señales a 2176 y 2100 cm<sup>-1</sup> se encuentran en fase con la presencia de CO solo dentro de la celda (sin oxígeno) en acuerdo con la asignación previa. Por otra parte, el CO<sub>2</sub>(g) y las señales a 2200, 2155 y 2130 cm<sup>-1</sup> están en fase con la mezcla de reacción. La señal a 2130 cm<sup>-1</sup> se asigna a la interacción entre CO y O<sub>ads</sub> sobre las partículas de oro, especies 'O-Au-CO' [49-51]. La señal a 2155 cm<sup>-1</sup> se asigna, tentativamente a especies Au<sup>+δ</sup>-CO. Mientras que la banda a 2200 cm<sup>-1</sup> no ha podido ser identificada por el momento.

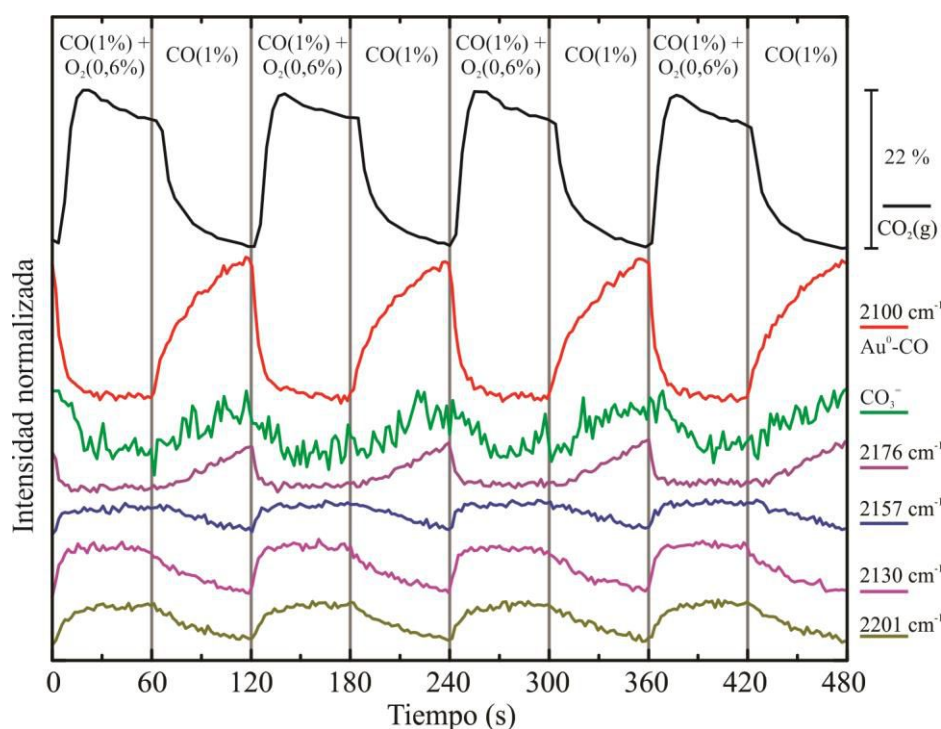


**Figura 7.20:** Espectros en función del tiempo (A) y en función de la fase (B) durante el cambio de CO(1%) a CO(1%)+O<sub>2</sub>(0,6%) ( $\omega = 16,67$  mHz;  $Q = 50$  mL/min;  $T = 30^\circ\text{C}$ ).

En la Figura 7.21 se presenta las evoluciones simultáneas del CO<sub>2</sub> producido (señal m/e = 44) y de las intensidades integradas de las bandas IR de especies superficiales antes asignadas. Se observa luego del cambio de CO a mezcla de reacción CO+O<sub>2</sub>, que la producción de CO<sub>2</sub> aumenta, pasando por un máximo y luego se estabiliza, tal como se observó en la Figura 7.19. Un comportamiento similar fue reportado anteriormente por del Rio et al. [35]. Este efecto fue atribuido a la inhibición por productos, debido a la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre sitios oxígeno en la interfase metal-soporte. Durante la reacción se registra el incremento de las señales asignadas a especies O-Au<sup>0</sup>-CO, las cuales decrecen cuando se elimina el O<sub>2</sub> de la corriente, a la vez que se incrementa la señal de Au<sup>0</sup>-CO.

Adicionalmente, se realizaron experimentos de c-MES cambiando de O<sub>2</sub>(0,6%)/He a mezcla de reacción, i.e. manteniendo la concentración de O<sub>2</sub> constante, (espectros no mostrados). Las señales a 2100 y 2176 cm<sup>-1</sup> no fueron observadas y sólo se distinguieron las señales a 2165 y 2110 cm<sup>-1</sup>. Esto es coherente con las asignaciones realizadas, ya que sólo se modificaron las señales atribuidas a interacción del CO con el O<sub>2</sub>. También se realizaron experimentos de cambio de He a mezcla de reacción y de CO(1%)/He a O<sub>2</sub>(0,6%)/He arribando las mismas conclusiones. Estos resultados están de acuerdo con el mecanismo postulado en el Capítulo 6 para la oxidación de CO sobre Au/CeZrO<sub>2</sub>.





**Figura 7.21:** Evolución de la concentración de  $\text{CO}_2$  a la salida de la celda ( $m/e = 44$ ) y de las intensidades integradas de bandas IR seleccionadas durante el experimento de c-MES  $\text{CO}(1\%)/\text{He}$  a  $\text{CO}(1\%)+\text{O}_2(0,6\%)/\text{He}$  ( $\omega = 16,67$  mHz;  $Q = 50$  mL/min;  $T = 303$  K).

Finalmente, se estudió la dinámica de la oxidación de CO pre-adsorbido sobre el catalizador. En la Figura 7.22 se muestran las señales normalizadas de DRIFT y MS durante un cambio de corriente de  $\text{CO}(1\%)/\text{He}$  a  $\text{O}_2(0,6\%)/\text{He}$ . Se observa aquí que la señal de  $\text{Au}^0\text{-CO}$  a  $2110\text{ cm}^{-1}$  (curva roja) decae rápidamente hasta desaparecer en ca. 20 s (recordar que el tiempo de residencia de la celda es de 0,11 s para este caudal). Concomitantemente se registra la producción de  $\text{CO}_2(\text{g})$  (curva negra), que alcanza un máximo a aproximadamente 18 s, y luego decae lentamente. La señal de  $\text{O}_2(\text{g})$  (curva azul) crece lentamente hasta alcanzar el máximo en ca. 80 s (la línea de puntos azul muestra la evolución de  $\text{O}_2(\text{g})$  en un experimento sin reacción). Los grupos carbonato sobre el soporte (línea verde) disminuyen progresivamente su intensidad hasta estabilizarse en 130 s.

Integrando las señales de  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{O}_2(\text{g})$  se calculó que se produjeron  $1,3\text{ }\mu\text{mol}$  de  $\text{CO}_2$  y se consumieron  $2,7\text{ }\mu\text{mol}$  de  $\text{O}_2$ . La cantidad de  $\text{O}_2$  consumido se reparte entre el  $\text{CO}_2$  producido por la reacción, ( $\text{CO}_2_{\text{rxn}}$ ), y el  $\text{O}_2$  adsorbido sobre el catalizador ( $\text{O}_2_{\text{ads}}$ ). Por otro lado, comparando la integral de las señales de  $\text{CO}_3^-$  para esta experiencia con la absorptividad calculada en la Tabla 7.5, se estimó que la desorción de carbonatos fue de  $0,3\text{ }\mu\text{mol}$ . Con esta medida se puede estimar la producción de  $\text{CO}_2$  por reacción ( $\text{CO}_2_{\text{rxn}}$ ) entre el Au-CO con  $\text{O}_2$  en  $1,0\text{ }\mu\text{mol}$ :

$$\text{CO}_2(\text{producido}) = \text{CO}_2_{\text{rxn}} + \text{CO}_3^{\ominus}(\text{desorbido})$$

$$1,3 \mu\text{mol} = \text{CO}_2_{\text{rxn}} + 0,3 \mu\text{mol}$$

Este número calculado, puede compararse con la cantidad de CO adsorbido sobre oro estimada en  $1,2 \mu\text{mol}$  (ver Tabla 7.5). Considerando los errores involucrados en estas mediciones, estos resultados están en razonable acuerdo.

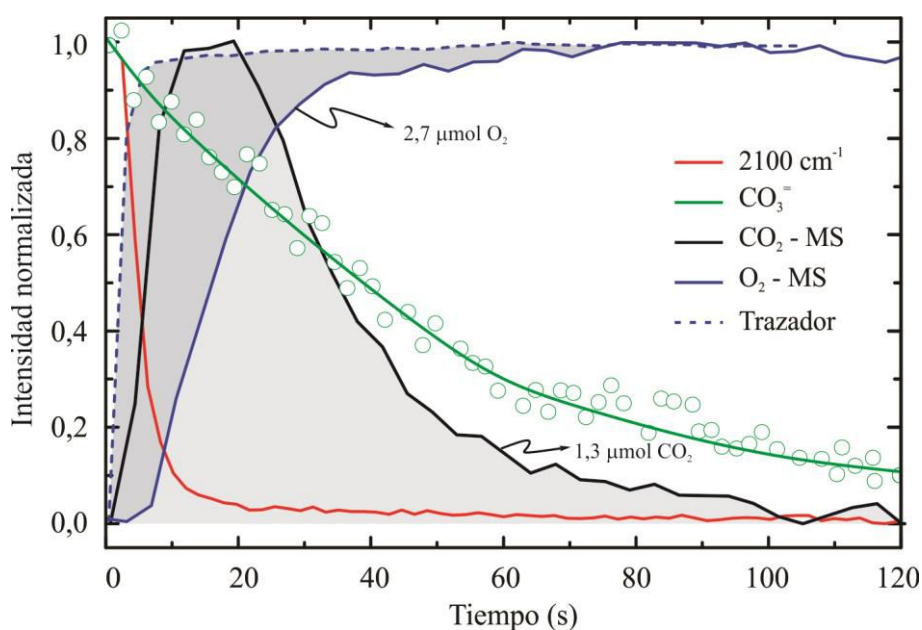
Por otra parte, es posible estimar la cantidad de  $\text{O}_2$  que permanece adsorbido sobre el catalizador. La cantidad total de  $\text{O}_2$  consumido durante el transitorio es igual a la cantidad acumulada en superficie ( $\text{O}_2_{\text{ads}}$ ), más la mitad de la producción de  $\text{CO}_2$  por reacción ( $\text{CO}_2_{\text{rxn}}$ ):

$$\text{O}_2(\text{total consumido}) = \text{O}_2_{\text{ads}} + \frac{1}{2} \text{CO}_2_{\text{rxn}}$$

$$2,7 \mu\text{mol} = \text{O}_2_{\text{ads}} + \frac{1}{2} (1,0 \mu\text{mol})$$

Por lo tanto, puede estimarse que aproximadamente  $2,2 \mu\text{mol}$  de  $\text{O}_2$  o  $4,4 \mu\text{mol}$  de  $\text{O}_s$  permanecen adsorbidos sobre el catalizador.

Este resultado está en el orden de lo estimado como oxígeno superficial activo para oxidar CO en el experimento de adsorción de CO ( $5,3 \mu\text{mol}$ ). Podemos notar también que la cantidad de  $\text{CO}_3^{\ominus}$  generados en la adsorción de CO ( $1,3 \mu\text{mol}$ ) es mayor que la desorción de los mismos ( $0,3 \mu\text{mol}$ ) durante la oxidación de CO pre-adsorbido.



**Figura 7.22:** Señales IR y MS normalizadas en función del tiempo durante el cambio de  $\text{CO}(1\%)/\text{He}$  a  $\text{O}_2(0,6\%)/\text{He}$  ( $Q = 50 \text{ mL}/\text{min}$ ;  $T = 303 \text{ K}$ ). Las curvas corresponden a las señales de  $\text{Au}^0\text{-CO}$  a  $2110 \text{ cm}^{-1}$  (roja),  $\text{CO}_3^{\ominus}$  (verde),  $\text{CO}_2(\text{g})$  (negra),  $\text{O}_2(\text{g})$  (azul continua) y señal trazador (azul puntos).

Nuevamente, es menester aclarar que los valores presentados son a título demostrativo de la capacidad del sistema experimental desarrollado para obtener datos cuantitativos, y no se ha profundizado en un análisis exhaustivo de los resultados y de las posibles fuentes de error de los mismos.

#### 7.4 Conclusiones

En este capítulo se presentó un análisis crítico de las fortalezas y debilidades de una celda comercial de DRIFT ampliamente utilizada en la comunidad catalítica para realizar estudios *in situ*. A partir de esta evaluación se decidió realizar un diseño de una celda nueva de DRIFT con la premisa de que se comporte como un micro-reactor ideal de flujo pasante con el fin de obtener simultáneamente datos espectroscópicos y cinéticos. La celda/micro-reactor fue construida y caracterizada experimental y teóricamente. Se demostró que esta celda se asemeja a un reactor flujo pistón y posee un pequeño volumen que permite el intercambio rápido de reactivos. Esta celda no presenta gradientes de temperatura dentro del lecho catalítico, a diferencia de la celda comercial. Se realizó un análisis de los límites operacionales por medio del cálculo de los coeficientes de transferencia de masa y energía fluido-partícula, y de la cuantificación de la transferencia de masa y energía intra-partícula. Adicionalmente, se analizaron las limitaciones para el estudio de experimentos transitorios.

Finalmente, se presentaron resultados experimentales utilizando la nueva celda de DRIFT acoplada a un espectrómetro de masas para estudiar la oxidación de CO sobre un catalizador de Au/CeO<sub>2</sub>. Se determinó la conversión vs temperatura durante una curva de *light-off* y se demostró que estas medidas son idénticas a las obtenidas en un micro-reactor tubular convencional. Durante la oxidación se observaron señales de DRIFT de CO y especies "O-Au-CO" adsorbidas sobre las nano-partículas de oro. Estas bandas fueron correlacionadas adecuadamente mediante la aplicación de experimentos modulados. Se presentaron además, a modo ilustrativo, resultados de la cuantificación de especies adsorbidas sobre este catalizador, demostrando la capacidad analítica de este sistema experimental.

#### 7.5 Referencias

1. Martínez-Huerta, M. V.; Deo, G. G. Fierro, J. L.; Bañares, M. A. *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 11441.
2. Tinnemans, S.G; et al. *Catal. Today*, 113 (2006) 3.
3. Newton, M.A.; *Top. Catal.*, 52 (2009) 1424.

4. Parlett, C. M. A.; Gaskell, C. V.; Naughton, J. N.; Newton, M. A.; Wilson, K.; Lee, A. F. *Catal. Today*, 205 (2013) 76.
5. Chiarello, G.L.; Nachtegall, M.; Marchionni, V.; Quaroni, L.; Ferri, D.; *Rev. Sci. Instrum.* 85 (2014) 074102.
6. Nijhuis, T.A.; Tinnemans, S.J.; Visser, T.; Weckhuysen, B.M, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 4361.
7. Brückner, A.; Kondratenko, E.; *Catal. Today*, 113 (2006) 16.
8. Eischens, R.P.; Francis, S.A.; Pliskin, W.A.; *J. Phys. Chem.*, 60 (1956) 194.
9. Collins, S. E.; Baltanás, M. A.; García Fierro, J. L.; Bonivardi, A. L. *J. Catal.* 211 (2002) 252.
10. Collins, S. E.; Baltanás, M. A.; Bonivardi, A. L. *J. Catal.*, 226 (2004) 410.
11. Collins, S. E.; Baltanás, M. A.; Bonivardi, A. L. *Appl. Catal.*, 295 (2005) 295.
12. Gonzalez, E. A.; Jasen, P. V.; Juan, A.; Collins, S. E.; Baltanás, M. A.; Bonivardi, A. L. *Surf. Sci.*, 575 (2005) 171.
13. Collins, S. E.; Baltanás, M. A.; Bonivardi, A. L. *Langmuir*, 21 (2005) 962.
14. Collins, S. E.; Chiavassa, D. L.; Baltanás, M. A.; Bonivardi, A. L. *Catal. Lett.*, 103 (2005) 83.
15. Collins, S. E.; Baltanás, M. A.; Bonivardi, A. L. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 5498.
16. Burcham, L.J.; Badlani, M.; Wachs, I.E., *J. Catal.*, 203 (2001) 104.
17. Yang, Y.; Disselkamp, R.S.; Szanyi, J.; Peden, C.H.F.; Campbell, C.T.; Goodwin, J.G.; *Rev. Sci:Instrum*, 77 (2006) 094104.
18. Lesage, T.; Verrier, C.; Bazin, P.; Saussey, J.; Daturi, M.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 4435.
19. Saussey, J.; Lavalley, J.C.; *J. Mol. Catal. A*, 50 (1989) 343.
20. Rasmussen, S.B.; Bañares, M.A.; Bazin, P.; Due-Hansen, J.; Avila, P.; Daturi, M.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 2171
21. Rasmussen, S.B.; Perez-Ferreras, S.; Bañares, M.A.; Bazin, P.; Daturi, M.; *ACS Catal.*, 3 (2013) 86.
22. Hicks, R.F.; Kellner, C.S.; Savatsky, B.J.; Hecker, W.C.; Bell, A.T. *J Catal*, 71 (1981) 216.
23. Jung, K.T.; Bell, A.T., *Top. Catal.*, 20 (2002) 97.
24. Fisher, I.A.; Bell, A.T., *J. Catal*, 172 (1997) 222.
25. Meunier, F.C.; Goguet, A.; Shekhtman, S.; Rooney, D.; Daly, H. *Appl. Catal. A.*, 340 (2008) 196.

- 
26. Dal Santo, V.; Dossi, C.; Fusi, A.; Psaro, R.; Mondelli, C.; Recchia, S. *Talanta*, 66 (2005) 674.
  27. Schubert, M.M.; Häring, T.P.; Bräth, G.; Gasteiger, H.A.; Behm, R.J., *Appl. Spectrosc.*, 55 (2001) 1537
  28. Li, B.; Gonzalez, R.D.; *Appl. Spectrosc.*, 52 (1998) 1488.
  29. Daniel, C.; Clarté, M.O.; Teh, S.P.; Thinon, O.; Provendier, H.; Van Veen, A.C.; Beccard, B.J.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C., *J. Catal.*, 272 (2010) 55.
  30. Urakawa, A. Maeda, N.; Baiker, A., *Angew. Chem.Int. Ed.*, 47 (2008) 9256.
  31. F.C. Meunier, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4602.
  32. F. Meunier, D. Reid, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, 247 (2007) 277.
  33. F.C. Meunier, A. Goguet, C. Hardacre, R. Burch, D. Thompsett, *J. Catal.* 252 (2007) 18.
  34. A. Aguirre, S.E. Collins, *Catal. Today*, 205 (2012) 34.
  35. E. del Río, S.E. Collins, A. Aguirre, X. Chen, J.J. Delgado, J.J. Calvino, S. Bernal, *J. Catal.*, 316 (2014) 210.
  36. A. Aguirre, C. E. Barrios, A. Aguilar-Tapia, R. Zanella, M.A. Baltanás, S.E. Collins, *Top. Catal.* (2015).
  37. J. Vecchiatti. "Catalizadores de Oro y de Platino Soportados en Óxidos Mixos de Ce-Ga para la Purificación de Hidrógeno por la Reacción de Desplazamiento de Gas de Agua" Tesis Doctoral. FIQ-UNL.
  38. J. Vecchiatti, S.E. Collins, J.J. Delgado, M. Małecka, E. del Rio, X. Chen, S. Bernal, A.L. Bonivardi. *Top. Catal.* 54 (2011) 201-209.
  39. G.F. Froment, K.B. Bischoff, J. De Wilde, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3er Ed, Wiley & Sons, New York, 2011.
  40. D.E. Mears, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 10 (1971) 541.
  41. C. Mondelli, V. Dal Santo, A. Trovarelli, M. Boaro, *Catal. Today*, 113 (2006) 81.
  42. R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, 2da Ed, Wiley & Sons, New York, 2002.
  43. F.H.M. Dekker, A. Bliet, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Chems Eng. Sci.*, 50 (1995) 3573
  44. N. Kockmann, *Transport Phenomena in Micro Process Engineering*, Springer, Leipzig, Alemania, 2008.
  45. T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, D. Andreeva, *Appl. Catal. A: Gen.* 252 (2003) 385-397.
  46. T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, *Appl. Catal. B: Env.*, 49 (2004) 73-81.
-

- 
47. M. Manzoli, F. Boccuzzi, A. Chiorino, F. Vindigni, W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* 245 (2007) 308-315.
  48. G. Avgouropoulos, M. Manzoli, F. Boccuzzi, T. Tabajova, J. Papavasiliou, T. Ioannides, V. Idakiev, *J. Catal.* 256 (2008) 237-315.
  49. I.X. Green, W. Tang, M. Neurock, J.T. Yates, *Science*, 333 (2011) 736.
  50. 25. I.X. Green, W. Tang, M. McEntee, M. Neurock, J.T. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 12717.
  51. L. Wang, D. Widmann, R.J. Behm, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 925.
  52. Y. Hartadi, R.J. Behm, D. Widmann, *Catalysts*, 6 (2016) 21.
  53. M.L. López-Haro, J.J. Delgado, J.M. Cies, E. del Rio, S. Bernal, R. Burch, M.A. Cauqui, S. Trasobares, J.A. Pérez-Omil, P. Bayle-Guillemaud, J.J. Calvino, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 1981.
  54. F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, M. Haruta, *J. Catal.*, 202 (2001) 256.

# **Conclusiones finales y perspectivas futuras**

---

Con el objetivo de interpretar adecuadamente las interacciones moleculares, los mecanismos de reacción y la cinética intrínseca en sistemas seleccionados, se implementaron técnicas de espectroscopia molecular *in-situ* y *operando* para el estudio de reacciones catalíticas heterogéneas.

Específicamente, se utilizó la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) en modo de reflexión total atenuada (ATR-FTIR) para estudiar la interacción líquido/sólido y en modo de reflectancia difusa (DRIFT) para el estudio de reacciones que ocurren en la interfase gas/sólido. Asimismo, se implementó y desarrolló la técnica de espectroscopia de excitación modulada (MES) en conjunto con el algoritmo de detección sensible de fase (PSD) para la detección sensible y selectiva de intermediarios de reacción.

En primer lugar se presentó el diseño, optimización y construcción de una celda/micro-reactor de ATR de flujo pasante para evaluar parámetros cinéticos intrínsecos de reacciones bajo condiciones de control químico en fase líquida. Se realizaron simulaciones 3D de las líneas de corriente, lo que permitió la optimización de la celda de ATR. Las conexiones de entrada y salida con forma de ranura y cerca de los extremos de la celda, evitaron las zonas con volumen muerto y permitieron un perfil de velocidad totalmente desarrollado inmediatamente luego de los puertos y uniforme a lo largo de la celda. La celda optimizada fue caracterizada experimental y teóricamente. Se realizaron cambios de líquidos insolubles y de soluciones mutuamente solubles. Los espectros IR resueltos en el tiempo mostraron los detalles del cambio de soluciones en la celda. La evolución de las señales en el tiempo pudo describirse correctamente mediante el modelo de transporte por convección y difusión. Se desarrollaron criterios para determinar parámetros cinéticos bajo control químico, considerando la geometría y el flujo experimental de la celda de ATR optimizada. Estos criterios se desarrollaron para la adsorción sobre un *film* delgado no poroso y sobre un lecho poroso, a partir de un análisis adimensional. Los criterios establecidos sirven de guía práctica a los usuarios de celdas de ATR de flujo pasante para la correcta evaluación de los parámetros obtenidos.

La celda optimizada de ATR se utilizó para investigar sistemas seleccionados con diferentes grados de complejidad. En primer lugar se presentaron los resultados del estudio de la adsorción y oxidación de CO en fase acuosa sobre un *film* delgado de Pt y sobre un catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (poroso) depositados sobre el IRE. La evolución temporal de la señal IR de CO adsorbido sobre platino (Pt-CO) fue ajustada mediante un modelo micro-cinético obteniendo las constantes cinéticas del sistema. Se demostró que las constantes cinéticas fueron obtenidas bajo condiciones de control químico. Para nuestro conocimiento, es la



primera vez que se reporta en la literatura un modelo micro-cinético cuantitativo para la oxidación de CO en fase líquida.

Seguidamente se presentaron los resultados del estudio de la adsorción de ácido oxálico sobre óxido de titanio y de anhídrido acético sobre un heteropoliácido fosfotúngstico de Wells-Dawson (HPA). Ambos casos son representativos de procesos de adsorción complejos donde se forman diversas especies superficiales, usualmente difíciles de estudiar con técnicas *in-situ*. En el caso de la adsorción de ácido oxálico sobre TiO<sub>2</sub> se demostró mediante experimentos de MES-PSD que se forman al menos tres especies oxalato con diferentes cinéticas. A partir del análisis de las evoluciones de las especies oxalato individuales se arribó a la conclusión de que el proceso de adsorción está limitado por problemas difusionales y por lo tanto no fue posible determinar las constantes de adsorción/desorción. En el caso del anhídrido acético, se determinó que el mismo se descompone al reaccionar con sitios ácidos de Brønsted del HPA. Los experimentos de MES-PSD permitieron identificar especie acilo, CH<sub>3</sub>C(O)<sup>+</sup>, intermediario clave en las reacciones de acilación de Friedel–Crafts, ácido acético y determinar que los grupos acetatos se adsorben fuertemente y son espectadores.

Finalmente, con el objetivo de ilustrar la posibilidad de estudiar reacciones superficiales complejas con múltiples productos, se presentaron los resultados de la hidrogenación de acetonitrilo (AN) en fase líquida sobre un catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados mostraron que el AN se quimisorbe linealmente sobre el Pt y sobre el soporte. La posterior hidrogenación de AN da lugar a la formación de la especie imina, intermediario principal de la reacción, adsorbida sobre el Pt. Como productos de reacción se asignaron señales a etilamina, di-etilamina, tri-etilamina y amoníaco; y a iones etilamonio y amonio adsorbidos sobre el soporte. Asimismo, se propone que los productos de reacción permanecen fuertemente adsorbidos sobre el Pt, desactivando el catalizador. A partir del ajuste de las señales IR de las especies adsorbidas con un modelo micro-cinético se obtuvieron parámetros cinéticos intrínsecos en condiciones de control químico.

En la segunda parte de la Tesis se estudiaron reacciones gas/sólido empleando espectroscopia infrarroja en modo DRIFT.

Se presentaron los resultados al aplicar experimentos modulados (MES) y resueltos en el tiempo a alta velocidad de adquisición espectral para la detección selectiva de intermediarios de reacción empleando una celda comercial de DRIFT. Se realizaron experimentos de c-MES-PSD para investigar la reacción de gas de agua reversa (RWGS) sobre un catalizador modelo de Pd(Ga)/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta metodología permitió la identificación selectiva de las señales IR de los intermediarios activos de la reacción sobre el soporte y sobre la fase metálica y de la

interacción entre ambos. Sobre el óxido de galio, se demostró que el hidrógeno se puede quimisorber disociativamente sobre los cationes de galio, generando especies Ga-H superficiales capaces de hidrogenar los grupos carbonatos, formados por la adsorción de CO<sub>2</sub>, a especies formiatos con diferente coordinación (monodentados, bidentados y puenteados). En presencia de partículas metálicas (bimetálicas Pd-Ga) se determinó que la hidrogenación de los grupos carbonatos a formiatos ocurre más eficientemente (a menor temperatura y en mayor extensión) habida cuenta de la alta disponibilidad de hidrógeno en la superficie vía un mecanismo de *spillover*. A partir del análisis de los retardos de fase de las diferentes especies superficiales se determinó que el grupo formiato monodentado es el intermediario más reactivo (rápido), mientras que los puenteados y bidentados son intermediarios más estables (lentos).

Se investigó también, con el mismo sistema experimental, la oxidación de CO sobre catalizadores basados en nanopartículas bimetálicas oro-iridio soportadas sobre CeO<sub>2</sub> y monometálicas de oro sobre Ce<sub>0,62</sub>Zr<sub>0,38</sub>O<sub>2</sub>. Para los catalizadores bimetálicos de Au-Ir/CeO<sub>2</sub> se determinó la actividad diferenciada de diferentes sitios de adsorción. Por medio de experimentos c-MES se demostró que las especies Au<sup>0</sup>-CO son reactivas en los catalizadores de oro mono- y bimetálicos, pero también se producen nuevos sitios activos (Au<sup>δ-</sup>), cuando coexisten el oro y el iridio, aumentando la actividad catalítica, mientras que las especies Ir-CO son inactivas a 308 K. Estos resultados muestran claramente la importancia de la técnica de MES-PSD para diferenciar las reactividades de especies superficiales.

En el caso de la oxidación de CO sobre Au/CeZrO<sub>2</sub>, se investigó la inhibición parcial y reversible de la oxidación de CO en presencia de CO<sub>2</sub>. Se combinaron experimentos de MES con experimentos transitorios en presencia y ausencia de CO<sub>2</sub> en la alimentación. Los resultados mostraron que el CO se adsorbe sobre sitios de oro neutrales (2110 cm<sup>-1</sup>) y cargados negativamente (2060-2020 cm<sup>-1</sup>). Estos últimos son rápidamente oxidados al ingresar O<sub>2</sub> a la celda. Mientras que las especies Au<sup>0</sup>-CO son convertidas a sitios de oro con carga parcialmente positiva, Au<sup>δ+</sup>-CO, las cuales son lentamente oxidadas a CO<sub>2</sub>. En presencia de CO<sub>2</sub> en la alimentación, la oxidación de las especies Au<sup>δ+</sup>-CO es significativamente retardada. Esto se atribuye a una adsorción competitiva del CO<sub>2</sub> sobre sitios vacantes en la interfase metal-soporte, produciendo especies carbonato adsorbidas y dificultando la reposición de las vacantes por oxígeno molecular. Este modelo fue validado por medio de un mecanismo micro-cinético y el ajuste de la evolución temporal de las señales de las especies de CO adsorbido.

Finalmente, se presentó un análisis crítico de los factores de diseño que afectan el desempeño de una celda de DRIFT con el fin de desarrollar un sistema con capacidad cuantitativa para estudios *operando*. Sobre esta base se diseñó y construyó una celda/micro-reactor de DRIFT acoplada a un espectrómetro de masas. Esta celda/micro-reactor se asemeja a un reactor flujo pistón ideal, posee un pequeño volumen que permite el intercambio rápido de reactivos y se demostró que no presenta gradientes de temperatura dentro del lecho catalítico. Se realizó un análisis de los límites operacionales por medio del cálculo de los coeficientes de transferencia de masa y energía fluido-partícula, y de la cuantificación de la transferencia de masa y energía intra-partícula. Adicionalmente, se analizaron las limitaciones para el estudio de experimentos transitorios.

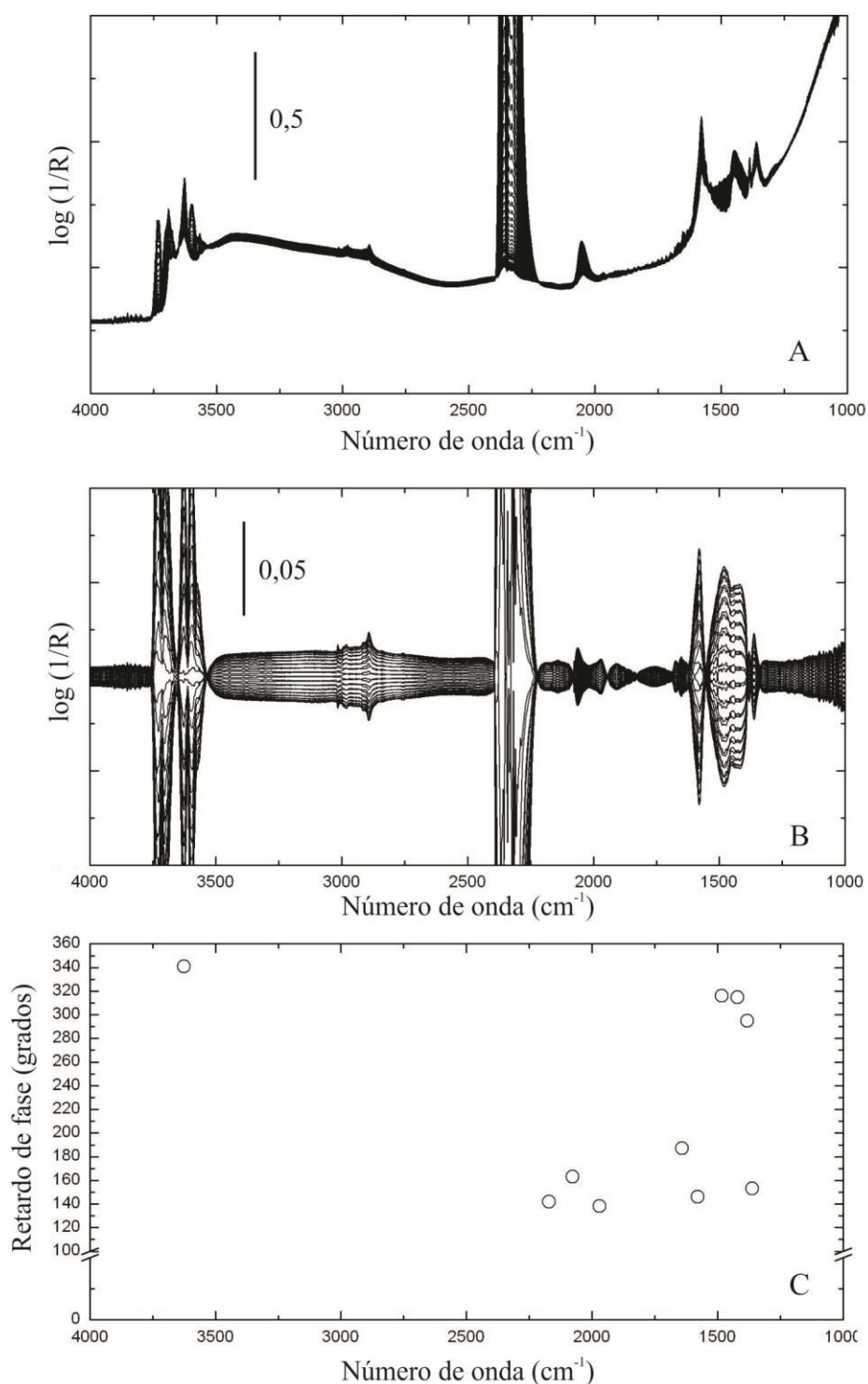
Finalmente, para validar el desempeño de esta celda, se la empleó para estudiar la oxidación de CO sobre un catalizador de Au/CeO<sub>2</sub>. Se realizó la curva de *light-off* para la reacción, midiendo la concentración de reactivos y productos con un MS conectado a la salida de la celda. Durante la oxidación se registraron señales de DRIFT observando bandas de CO y especies "O-Au-CO" adsorbidas sobre las nano-partículas de oro. Se presentaron resultados de la cuantificación de especies adsorbidas sobre este catalizador, demostrando la capacidad analítica de este sistema experimental.

En conclusión, el diseño optimizado de los reactores espectroscópicos y la implementación de métodos de análisis en régimen transitorio permitieron la identificación de intermediarios de reacción y el estudio de mecanismos de reacción en sistemas seleccionados. La caracterización fluido-dinámica de las celdas y el planteo de modelos micro-cinéticos permitieron obtención de constantes cinéticas intrínsecas. Se espera que la metodología implementada permita realizar estudios cuali y cuantitativos de nuevos sistemas catalíticos con el fin de desarrollar nuevos y mejores catalizadores. Asimismo, se espera que el desarrollo de nuevos micro-reactores espectroscópicos y de modelos cuantitativos permitan determinar velocidades de reacción reales de reacciones superficiales, mejorando la capacidad de las metodologías *operando*.

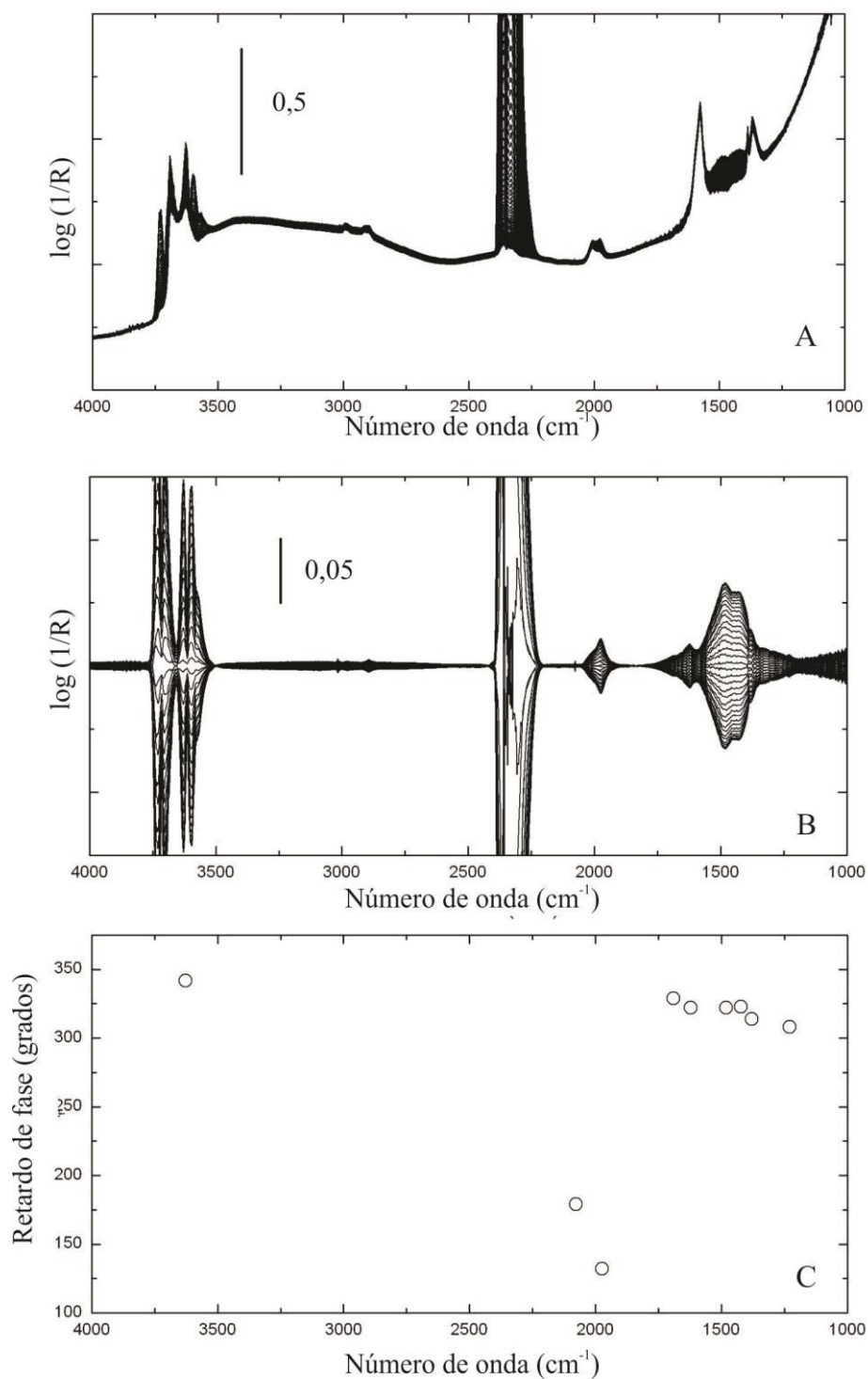
A partir de los resultados obtenidos en esta tesis, surgen nuevos caminos a explorar para el desarrollo e implementación de mejoras en los sistemas experimentales para estudios *in-situ* y *operando*. Algunos caminos para futuras investigaciones en esta área se comentan a continuación:

- i) Acoplar a la celda optimizada de ATR un sistema de detección para cuantificar en línea los productos de reacción. Por ejemplo, se puede implementar una conexión vía fibra óptica con detección de UV-Vis a la salida de la celda.
- ii) Aplicar técnicas de microfabricación para desarrollar dispositivos microelectromecánicos (MEMS) en modo de ATR para estudiar mecanismos de reacción en microcanales.
- iii) Desarrollar métodos reproducibles para depositar *films* y catalizadores en forma de polvo por técnicas de *spin-coating*. De esta manera, se pretende obtener *films* homogéneos con parámetros morfológicos (área superficial, cantidad de sitios) y de transporte (difusión efectiva) bien establecidos.
- iv) Extender el desarrollo cuantitativo del método MES-PSD para determinar constantes cinéticas a partir del análisis de los retardos de fases en reacciones complejas.

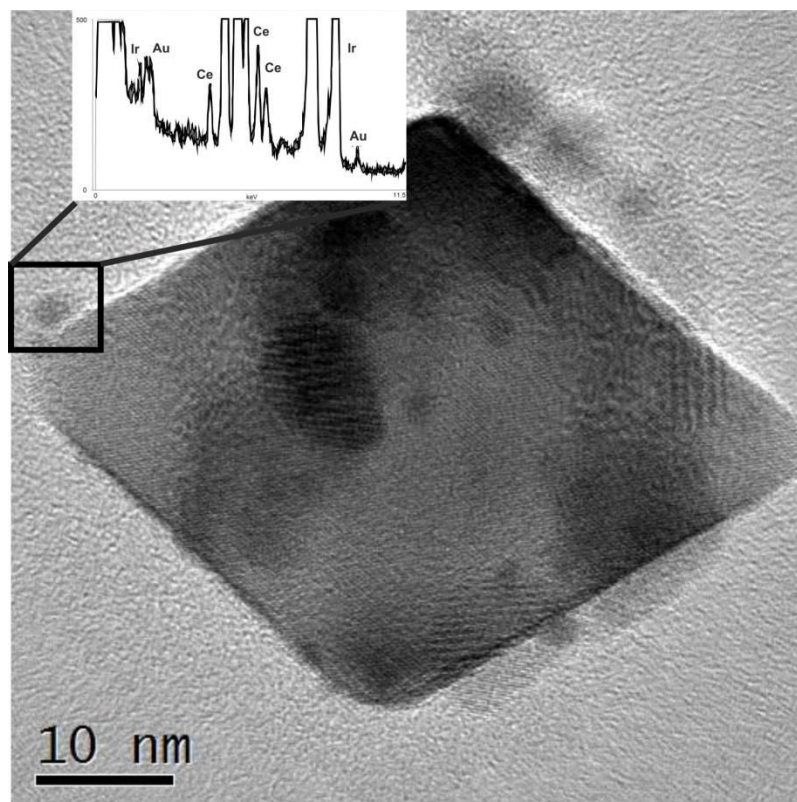
## ANEXO



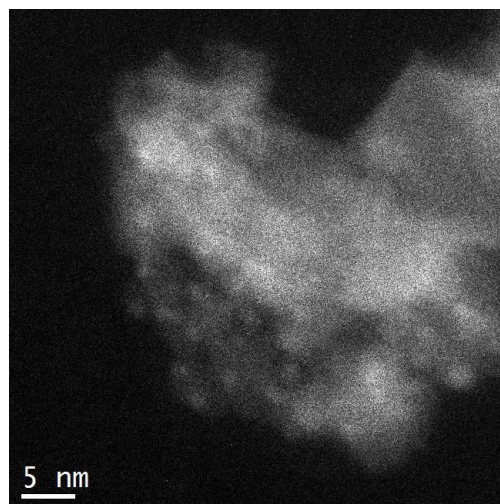
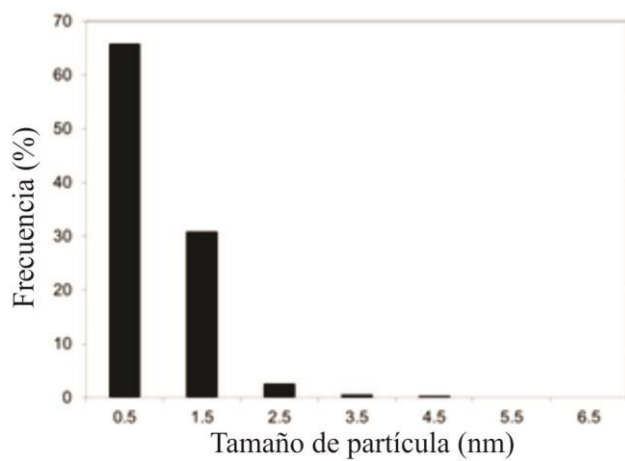
**Figura A.1.** (A) Espectros de DRIFT en dominio del tiempo durante un ciclo de c-MES de H<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> sobre Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100 mL/min, 523 K,  $\omega=4.2$  mHz); (B) Espectros en dominio de fase luego de la demodulación por PSD; (C) Retardo de fase para bandas seleccionadas: CO<sub>2</sub>(g) (3600 cm<sup>-1</sup>), Ga-H (1980 cm<sup>-1</sup>), m/p-CO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1400 cm<sup>-1</sup>), b-/br-HCOO (1600/1580 cm<sup>-1</sup>), m-HCOO (1640 cm<sup>-1</sup>) y CO (g) (2175 cm<sup>-1</sup>).



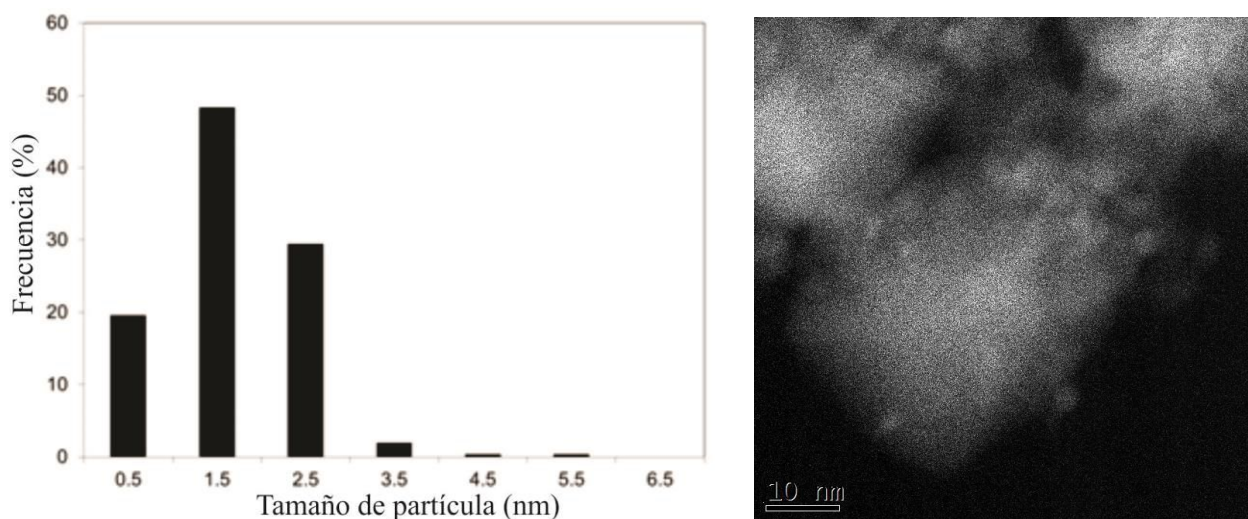
**Figura A.2.** (A) Espectros de DRIFT en dominio del tiempo durante un ciclo de c-MES de  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}_2$  sobre Pd(Ga)/ $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (100 mL/min, 523 K,  $\omega=4.2$  mHz); (B) Espectros en dominio de fase luego de la demodulación por PSD; (C) Retardo de fase para bandas seleccionadas:  $\text{CO}_2(\text{g})$  ( $3600 \text{ cm}^{-1}$ ), Pd-CO ( $2056 \text{ cm}^{-1}$ ), Ga-H ( $1980 \text{ cm}^{-1}$ ), m/p- $\text{CO}_3^-$  ( $1400 \text{ cm}^{-1}$ ), b-/br-HCOO ( $1600/1580 \text{ cm}^{-1}$ ), m-HCOO ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ) y CO (g) ( $2175 \text{ cm}^{-1}$ ).



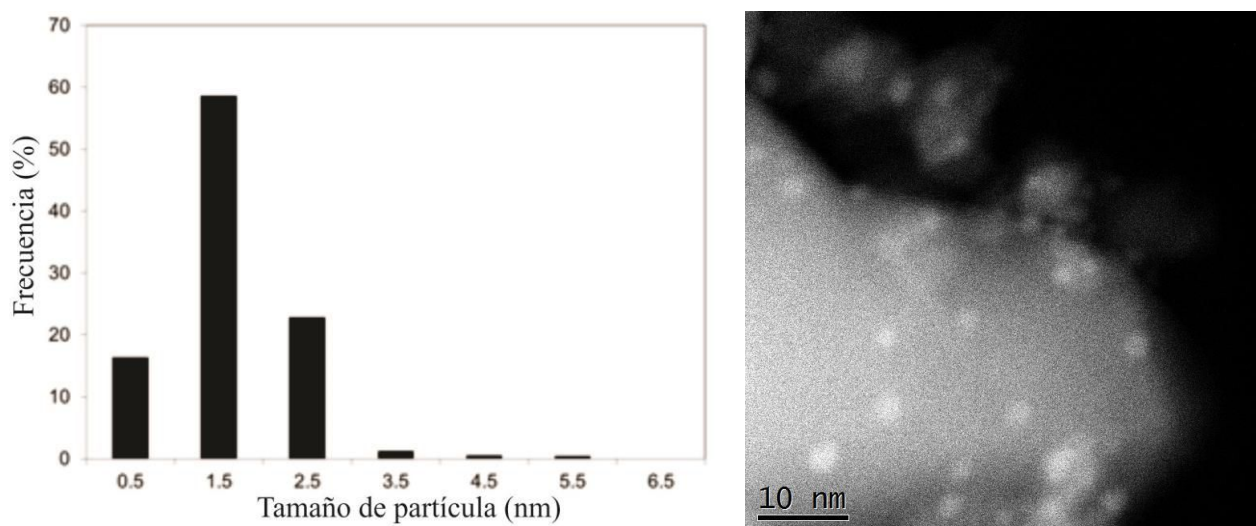
**Figura A.3:** Imagen representativa de HRTEM del catalizador Au-Ir/CeO<sub>2</sub>. Inserto de un espectro de X-EDS de una nanopartícula seleccionada, mostrando la presencia conjunta de oro e iridio.



**Figura A.4:** Distribución de tamaño de partículas e imagen representativa de HAADF-STEM del catalizador de Ir/CeO<sub>2</sub>.

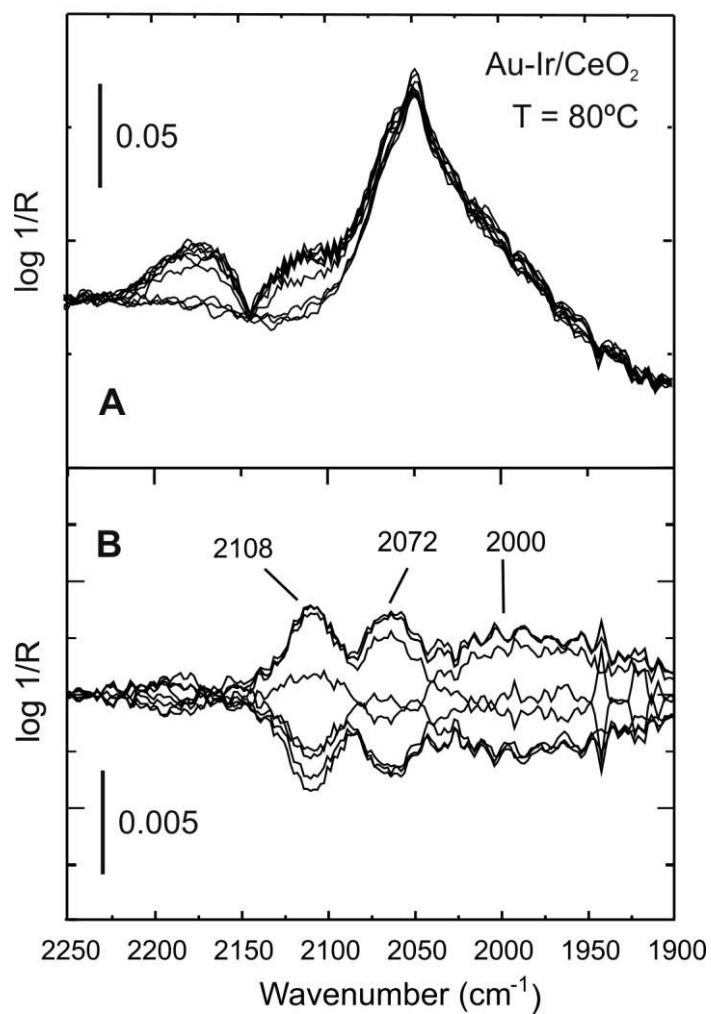


**Figura A.5:** Distribución de tamaño de partículas e imagen representativa de HAADF-STEM del catalizador de Au/CeO<sub>2</sub>.



**Figura A.6:** Distribución de tamaño de partículas e imagen representativa de HAADF-STEM del catalizador de Au-Ir/CeO<sub>2</sub>.





**Figura A.7:** (A) Espectros DRIFT en el dominio del tiempo durante un ciclo cambiando de CO(1%)/He a O<sub>2</sub>(1%)/He sobre Au-Ir/CeO<sub>2</sub> (100 mL/min, 353 K,  $\omega$  = 8.33 mHz); (B) espectros en dominio de la fase, luego de la demodulación PSD. Para mayor claridad se restaron las bandas del CO(g).



---

## Publicaciones Derivadas de esta Tesis

### Publicaciones en revistas internacionales con referato

“ATR-FTIR Quantitative Spectrokinetic Analysis of the CO Adsorption and Oxidation at Water/Platinum Interface”

A. Aguirre, C. Berli, S.E. Collins. *Catal. Today* (2016). En prensa.

“In-situ DRIFT study of Au-Ir/ceria catalysts: activity and stability for CO oxidation”

A. Aguirre, C.E. Barrios, A. Aguilar-Tapia, R. Zanella, M.A. Baltanás, S.E. Collins. *Top. Catal.* 59, (2016), 347-356.

“Reversible deactivation of a Au/Ce<sub>0.62</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>2</sub> catalyst in CO oxidation: A systematic study of CO<sub>2</sub>-triggered carbonate inhibition”

E. del Río, S.E. Collins, A. Aguirre, X. Chen, J.J. Delgado, J.J. Calvino, S. Bernal. *J. Catal.* 316 (2014), 316, 210-218.

“Design and operational limits of an ATR-FTIR spectroscopic microreactor for investigating reactions at liquid–solid interface”

A. Aguirre, P.A. Kler, C.L.A. Berli, S.E. Collins. *Chem. Eng. J.* 243 (2014) 197-206.

“Selective detection of reaction intermediates using concentration-modulation excitation DRIFT spectroscopy”.

A. Aguirre, S.E. Collins. *Catal. Today.* 205 (2013) 34-40.

“ATR-FTIR study of the decomposition of acetic anhydride on Fosfotungstic Wells–Dawson Heteropoly Acid using Concentration-Modulation Excitation Spectroscopy”

A. Aguirre, A.L. Bonivardi, S.R. Matkovic, L.E. Briand, S.E. Collins. *Top. Catal.* 54 (2011) 229-235.

### Publicaciones en Congresos y Eventos Científicos Nacionales e Internacionales

II Reunión de Microfluídica Argentina. Santa Fe, Argentina, 10/2015.

“Convección, difusión y adsorción en un micro-reactor espectroscópico de ATR-FTIR”

A. Aguirre, C.L.A. Berli, S.E. Collins

V International Congress on Operando Spectroscopy. Deauville, Francia, 05/2015.

“ATR-FTIR Quantitative Spectrokinetic Analysis at Liquid/Solid Interface”

A. Aguirre, C.L.A. Berli, S.E. Collins

I Workshop Argentino de Microfluídica. Buenos Aires, Argentina, 11/2014

“Diseño y límites operacionales de un micro-reactor espectroscópico de ATR-FTIR para el estudio de reacciones en la interfase líquido-sólido”

A. Aguirre, P. Kler, C.L.A. Berli, S.E. Collins

XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis. Medellín, Colombia. 09/2014.

“Estudio por ATR-FTIR de la adsorción de ácido oxálico sobre  $\text{TiO}_2$  empleando Espectroscopia de Excitación Modulada”

A. Aguirre, C.L.A. Berli, S.E. Collins

XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Rosario, Argentina, 04/2013.

“Desarrollo de una celda de reacción en flujo pasante para estudios de espectroscopia infrarroja en interfase líquido/sólido”

A. Aguirre, C.L.A. Berli, S.E. Collins

XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Rosario, Argentina, 04/2013.

“Nanopartículas de Oro-Iridio Soportadas en Ceria-Niobia para la Purificación Catalítica de Hidrógeno”

A. Aguirre; C. Barrios; S. Hernandez; J. Vecchietti; A.L. Bonivardi; S. Oros; R. Zanella; S.E. Collins

XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis. Santa Fe, Argentina, 09/2012.

“Experimentos de Espectroscopia DRIFT-Operando en Modo de Excitación Modulada para el Estudio de la Oxidación de CO sobre  $\text{Au/TiO}_2$ ”

A. Aguirre, S.E. Collins

4th International Congress on Operando Spectroscopy. Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, USA. 04/2012.

“Design and optimization of a flow-through ATR-FTIR cell for transient and modulated operando experiments”

A. Aguirre, P. Kler, C.L.A. Berli, S.E. Collins

V Encuentro de Física y Química de Superficies (V-FyQS). Rosario, Argentina. 10/2011.

“Estudio por espectroscopia infrarrojo en modo de Reflexión Total Atenuada de los cambios conformacionales en films de enzimas inducidas por el contacto con solventes”

A. Aguirre, S.E. Collins

XVII Congreso Argentino de Catálisis. VI Congreso de Catálisis del MERCOSUR. 10/2011.

“Estudio por ATR-FTIR de la descomposición de anhídrido acético sobre un heteropoliácido de Wells-Dawson empleando Espectroscopia de Excitación Modulada”

A. Aguirre, A.L. Bonivardi, S.R. Matkovic, L.E. Briand, S.E. Collins

XXVIII Congreso Argentino de Química. Asociación Argentina de Química. Lanús, 10/2010.

“Espectroscopia infrarroja de excitación modulada para el estudio de la adsorción de hidrógeno sobre óxido de galio”

A. Aguirre, A.L. Bonivardi, S.E. Collins