

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:

DOCTORA EN INGENIERÍA QUÍMICA

En el campo de *Catálisis Heterogénea*

Título de la Tesis: ***“Catalizadores estructurados para la Oxidación Preferencial de CO en corriente de H₂”***

Institución donde se realizó: *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL - CONICET)*

Autora: Ing. Leticia E. Gómez

Directora de Tesis: Dra. Alicia V. Boix

Co-Director de Tesis: Dr. Eduardo E. Miró

Jurados de Tesis

Ing. Graciela T. Baronetti

Dr. Luis. E. Cadus

Dr. Sergio R. de Miguel

Marzo de 2014

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	vi
RESUMEN.....	vii
CAPÍTULO I. Introducción.....	1
1.1 Importancia Científica y Tecnológica del trabajo de Tesis propuesto.....	2
1.2 Estado general del conocimiento.....	5
1.2.1 Introducción general al tema de Tesis.....	5
1.2.2 Catalizadores utilizados en COPROX.....	10
1.2.3 Catalizadores estructurados.....	13
1.3 Objetivos.....	16
1.4 Estructura de la Tesis.....	16
1.5 Referencias.....	17
CAPÍTULO II. Experimental.....	22
2.1 Preparación de catalizadores	23
2.1.1 Preparación de catalizadores en polvo.....	23
2.1.2 Preparación de catalizadores estructurados	24
2.2 Evaluación Catalítica.....	25
2.3 Caracterización Físicoquímica	27
2.3.1 Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado por Inducción (ICP-OES)	27
2.3.2 Adsorción-Desorción de N ₂	28
2.3.3 Difracción de Rayos X	30
2.3.4 Reducción a Temperatura Programada.....	31
2.3.5 Espectroscopia Laser Raman	32
2.3.6 Espectroscopia UV-Visible con Reflectancia Difusa	33
2.3.7 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.....	35
2.3.8 Microscopia Electrónica de Barrido.....	38
2.3.9 Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X.....	38

2.3.10	Técnicas de Absorción de Rayos X (XANES / EXAFS).....	38
2.4	Referencias.....	40
CAPITULO III. Catalizadores Co/ZrO₂		42
3.1	Catalizadores en polvo.....	43
3.1.1	Preparación de catalizadores.....	43
3.1.2	Evaluación Catalítica	44
3.1.3	Caracterización Físicoquímica.....	48
3.1.3.1	Difracción de Rayos X.....	48
3.1.3.2	Reducción a Temperatura Programada.....	49
3.1.3.3	Espectroscopia Laser Raman.....	50
3.1.3.4	Espectroscopia UV-Visible con Reflectancia Difusa	52
3.1.3.5	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.....	53
3.1.3.6	Estudio mediante Raman en condiciones “operando”	57
3.1.4	Algunas consideraciones sobre el mecanismo de reacción	59
3.2	Catalizadores Monolíticos.....	61
3.2.1	Preparación de catalizadores.....	61
3.2.2	Evaluación Catalítica.....	65
3.2.3	Caracterización Físicoquímica.....	70
3.2.3.1	Microscopia Electrónica de Barrido.....	70
3.2.3.2	Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X.....	72
3.2.3.3	Difracción de Rayos X.....	73
3.2.3.4	Reducción a Temperatura Programada.....	74
3.2.3.5	Espectroscopia Laser Raman	76
3.2.3.6	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X	77
3.3	Conclusiones	79
3.4	Referencias.....	81
CAPITULO IV. Catalizadores Co/CeO₂		84
4.1	Catalizadores en polvo.....	86

4.1.1	Preparación de catalizadores	86
4.1.2	Evaluación Catalítica	88
4.1.3	Caracterización Físicoquímica.....	89
4.1.3.1	Difracción de Rayos X.....	90
4.1.3.2	Reducción a Temperatura Programada.....	92
4.1.3.3	Espectroscopia Laser Raman	94
4.1.3.4	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X	95
4.1.3.5	Estudio mediante Raman en condiciones “operando”	99
4.1.4	Algunas consideraciones sobre el mecanismo de reacción.....	101
4.2	Catalizadores monolíticos.....	103
4.2.1	Preparación de catalizadores	103
4.2.2	Evaluación Catalítica	104
4.2.3	Caracterización Físicoquímica.....	106
4.2.3.1	Microscopia Electrónica de Barrido.....	106
4.2.3.2	Difracción de Rayos X.....	108
4.2.3.3	Reducción a Temperatura Programada.....	108
4.2.3.4	Espectroscopia Laser Raman.....	109
4.2.3.5	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X	110
4.3	Conclusiones	114
4.4	Referencias.....	115
CAPÍTULO V. Catalizadores MnCoCe.....		118
5.1	Catalizadores en polvo.....	120
5.1.1	Preparación de catalizadores	120
5.1.2	Evaluación Catalítica.....	121
5.1.3	Caracterización Físicoquímica.....	125
5.1.3.1	Difracción de Rayos X.....	127
5.1.3.2	Reducción a Temperatura Programada.....	129
5.1.3.3	Espectroscopia Laser Raman.....	134

5.1.3.4	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X	137
5.1.3.5	Estudio mediante Raman en condiciones “operando”	143
5.1.4	Algunas consideraciones sobre mecanismo de reacción.....	146
5.2	Catalizadores Monolíticos.....	148
5.2.1	Preparación de Catalizadores.....	148
5.2.2	Evaluación Catalítica.....	148
5.2.3	Caracterización Fisicoquímica.....	149
5.2.3.1	Microscopia Electrónica de Barrido.....	149
5.2.3.2	Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X	150
5.2.3.3	Difracción de Rayos X.....	150
5.2.3.4	Espectroscopia Laser Raman.....	151
5.2.3.5	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.....	152
5.3	Conclusiones.....	155
5.4	Referencias.....	157
	CAPITULO VI. Catalizadores Pt-Cu/Al₂O₃.....	161
6.1	Catalizadores en polvo.....	162
6.1.1	Preparación de catalizadores	162
6.1.2	Evaluación Catalítica.....	163
6.1.3	Caracterización Fisicoquímica.....	166
6.1.3.1	Difracción de Rayos X	166
6.1.3.2	Reducción a Temperatura Programada.....	167
6.1.3.3	Técnicas de Absorción (XANES/EXAFS).....	169
6.1.3.4	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.....	175
6.1.4	Algunas consideraciones sobre mecanismo de reacción.....	179
6.2	Catalizadores Monolíticos.....	181
6.2.1	Preparación de catalizadores	181
6.2.2	Evaluación Catalítica	181
6.2.3	Caracterización Fisicoquímica.....	183

6.2.3.1	Microscopia Electrónica de Barrido.....	183
6.2.3.2	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.....	184
6.3	Conclusiones.....	186
6.4	Referencias.....	187
CAPÍTULO VII. Conclusiones Finales y Perspectivas Futuras.....		190
7.1	Conclusiones Finales	191
7.1.1	Aspectos Generales.....	191
7.1.2	Catalizadores en polvo.....	192
7.1.2.1	Catalizadores Co/ZrO ₂	192
7.1.2.2	Catalizadores Co/CeO ₂	193
7.1.2.3	Catalizadores MnCoCe.....	193
7.1.2.4	Catalizadores Pt-Cu/Al ₂ O ₃	195
7.1.3	Catalizadores Estructurados.....	196
7.2	Perspectivas Futuras.....	199

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores de Tesis, Alicia Boix y Eduardo Miró, por su dedicación, incentivo y continuo asesoramiento durante el desarrollo de los trabajos realizados.

A todo el grupo de Termodinámica-Fisicoquímica, quienes me brindaron su apoyo desde el comienzo de esta tarea.

A mis compañeros de laboratorio y de cursos, Soledad, Betina, Juan Pablo, Leandro, Fernando, Carolina, Nadia, Ramiro, Hernán, Ezequiel, Juan Manuel, Brenda, Leonardo, Ana, John, Albana por ayudarme, enseñarme y sobre todo por acompañarme todos los días.

A CONICET, ANPCyT y UNL

A mi familia, por su incondicional apoyo.

Y muy especialmente a Fede, quien estuvo a mi lado siempre.

Muchas gracias!!

RESUMEN

En esta Tesis Doctoral se estudió la reacción de Oxidación Preferencial de CO, como una etapa de purificación en el proceso de producción de hidrógeno de alta pureza.

Uno de los métodos para producir hidrógeno a ser utilizado en celdas de combustible es el reformado de hidrocarburos o alcoholes, donde se generan además otros componentes, entre ellos el monóxido de carbono. Por lo general, esta etapa es seguida por la reacción de Water Gas Shift, donde se incrementa la concentración de H₂. Sin embargo el efluente de esta corriente contiene alrededor de 1% CO, el cual debe ser reducido casi en su totalidad (debe llevarse a 10 ppm como máximo) dado que constituye un serio problema para el ánodo de la celda, afectando su eficiencia y el tiempo de vida útil. En este sentido, la reacción de Oxidación Preferencial de CO (COPrOx) es una alternativa adecuada.

Para el estudio de dicha reacción, se analizaron distintos tipo de catalizadores sintetizados por diferentes métodos. El objetivo es combinar un elemento activo con buena capacidad redox a bajas temperaturas, con un soporte estable que permita dispersarlo en forma adecuada. De esta manera, en primer lugar se prepararon catalizadores de cobalto, soportados en ZrO₂ por el método de impregnación húmeda. Luego se cambió el soporte, dado que el óxido de cerio puede jugar un rol activo promoviendo el ciclo redox del cobalto. Se prepararon catalizadores Co/CeO₂ por impregnación húmeda y co-precipitación, los cuales resultaron mucho más activos que los Co/ZrO₂. Posteriormente se agregó Mn como promotor a catalizadores CoOx-CeO₂ con lo cual se logró mejorar la ventana de temperatura de máxima conversión de CO. Por último se estudiaron catalizadores Pt-Cu/Al₂O₃ preparados por impregnación húmeda. El óxido de cobre también posee la capacidad redox necesaria, y es conocido el efecto promotor de pequeñas cantidades de Pt sobre la misma. Estos sólidos mostraron conversiones de CO elevadas, a menores temperaturas que los anteriores.

Todos estos sistemas catalíticos que fueron preparados en polvo, luego fueron soportados en estructuras cerámicas de cordierita. Estas estructuras monolíticas presentan canales paralelos longitudinales que permiten un mejor contacto entre los reactivos gaseosos y el

catalizador. Además, estos sistemas cuentan con la ventaja de reducir considerablemente la pérdida de carga que se produce en reactores convencionales de lecho fijo, y más aun en mayores escalas. En líneas generales, aunque los resultados catalíticos obtenidos con catalizadores estructurados fueron muy buenos, no lograron superar a los alcanzados con los catalizadores en polvo.

Por otro lado, todos los catalizadores fueron caracterizados mediante diversas técnicas superficiales y volumétricas tales como Difracción de Rayos X, Reducción a Temperatura Programada e Isotermas de Adsorción. Espectroscopias, como Laser-Raman, Fotelectrónica de Rayos X y UV-visible de Reflectancia difusa. También se emplearon técnicas de absorción de Rayos X; XANES y EXAFS. Microscopía Electrónica de Barrido. El objetivo perseguido fue el de correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los sólidos con el comportamiento catalítico, de modo de ganar conocimientos que permitan avanzar hacia un diseño óptimo de lo mismos.

El análisis conjunto de los resultados catalíticos y los provenientes de las caracterizaciones indicó que en los catalizadores de cobalto soportado la especie activa para la reacción era la espinela Co_3O_4 ($2\text{Co}^{3+}\text{-Co}^{2+}\text{-4O}^{2-}$). En los catalizadores Co/CeO_2 se observó un aporte significativo por parte del soporte CeO_2 para reoxidar las especies de cobalto de la espinela. En particular, los catalizadores MnCoCeO_x fueron profundamente estudiados mediante diversas técnicas espectroscópicas dada la complejidad del sistema, debido a los múltiples estados de oxidación de los óxidos de manganeso. En los catalizadores Pt-Cu se halló un efecto sinérgico entre el platino y el cobre, el cual permitió un importante incremento de la conversión de CO con respecto a los catalizadores $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Importancia Científica y Tecnológica del trabajo de Tesis propuesto

Estado general del conocimiento

Introducción General al tema de Tesis

Objetivos

1. Introducción

1.1 Importancia científica y tecnológica del trabajo de Tesis propuesto

La disminución progresiva de las reservas de combustibles fósiles y los problemas de contaminación ambiental asociados a la combustión de los mismos han atraído la atención de los investigadores hacia la búsqueda de vectores energéticos alternativos para los medios de transporte. Teniendo en cuenta estos aspectos, el hidrógeno ha sido identificado como un portador de energía ideal para respaldar un desarrollo energético sostenible.

El aumento considerable del parque automotor a nivel mundial trae como consecuencia un gran aumento de emisiones de gases tóxicos tales como hidrocarburos no quemados (HC), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NO_x), además del dióxido de carbono, (CO₂), que si bien no es tóxico, es uno de los principales responsables del efecto invernadero [1,2]. Debido a estos inconvenientes, es necesario encontrar una solución al problema puesto que estos contaminantes afectan directamente la salud de los habitantes.

Desde hace varios años se están realizando grandes esfuerzos para minimizar el impacto sobre el medio ambiente, los cuales están focalizados en la colocación de convertidores catalíticos o trampas de partículas a la salida del caño de escape de los automóviles, o en la producción de combustibles menos nocivos [3,4]. Con estas estrategias se logró una disminución significativa de las emisiones, sin embargo no se resolvió completamente el problema.

En este sentido, en la actualidad existe un gran incentivo para desarrollar celdas de combustible alimentadas por hidrógeno con el fin de reemplazar el motor de combustión interna de los automóviles, y por lo tanto abandonar el uso de combustibles derivados del petróleo.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica, mientras se suministra combustible (reactivos) a sus electrodos. La tecnología de las mismas presenta importantes ventajas: (i) son aproximadamente dos veces más eficientes que el motor de combustión interna, (ii) no producen agentes contaminantes primarios, (iii) el calor generado en el proceso puede ser recuperado y utilizado en otras aplicaciones .

Existen diferentes tipos de celdas, que se clasifican de acuerdo al electrolito utilizado. Las más comunes son alcalinas (AFC), carbonatos fundidos (MCFC), ácido fosfórico (PAFC), óxido sólido (SOFC) y la de membrana de intercambio protónico (PEMFC). Entre ellas, las más adecuadas para su aplicación en sistemas móviles son las últimas.

Las celdas PEMFC son livianas, de tamaño pequeño y tienen una elevada densidad de potencia a una temperatura relativamente baja de funcionamiento (alrededor de 80 ° C). Estas celdas utilizan como electrolito una delgada membrana polimérica conductora de protones. Ambos lados de la membrana están cubiertos por material catalítico. En este dispositivo, los protones se forman a partir del hidrógeno en este catalizador, permean a través de la membrana y reaccionan con el oxígeno en el cátodo produciendo una corriente eléctrica. Un catalizador en el cátodo estimula la formación de agua, a partir de los protones y el oxígeno [5,6].

Existen distintas alternativas para la producción de hidrógeno destinadas a la alimentación de las celdas de combustible, entre ellas se encuentran la electrólisis del agua y el reformado de hidrocarburos o alcoholes. Si se emplea el último de estos métodos, durante las etapas de producción del hidrógeno se generan cantidades importantes de monóxido de carbono, el cual deteriora el ánodo de la pila. Por lo tanto es necesario reducir la concentración de CO a menos de 10 ppm antes de que el hidrógeno ingrese a la celda PEM.

Actualmente existen varios procesos para purificar corrientes ricas en hidrógeno, siendo uno de los más importantes aquel que implica, en primer lugar la reacción de "Water Gas Shift" (WGS), seguida de la reacción de Oxidación Preferencial de CO (COPrOx). En la etapa

de la reacción de WGS se produce un incremento en el contenido de H_2 y una reducción de la concentración de CO hasta un valor aproximado del 1%, limitado por el equilibrio termodinámico. Posteriormente, con la reacción de COPrOx se deben alcanzar los niveles de concentración mencionados [7,8].

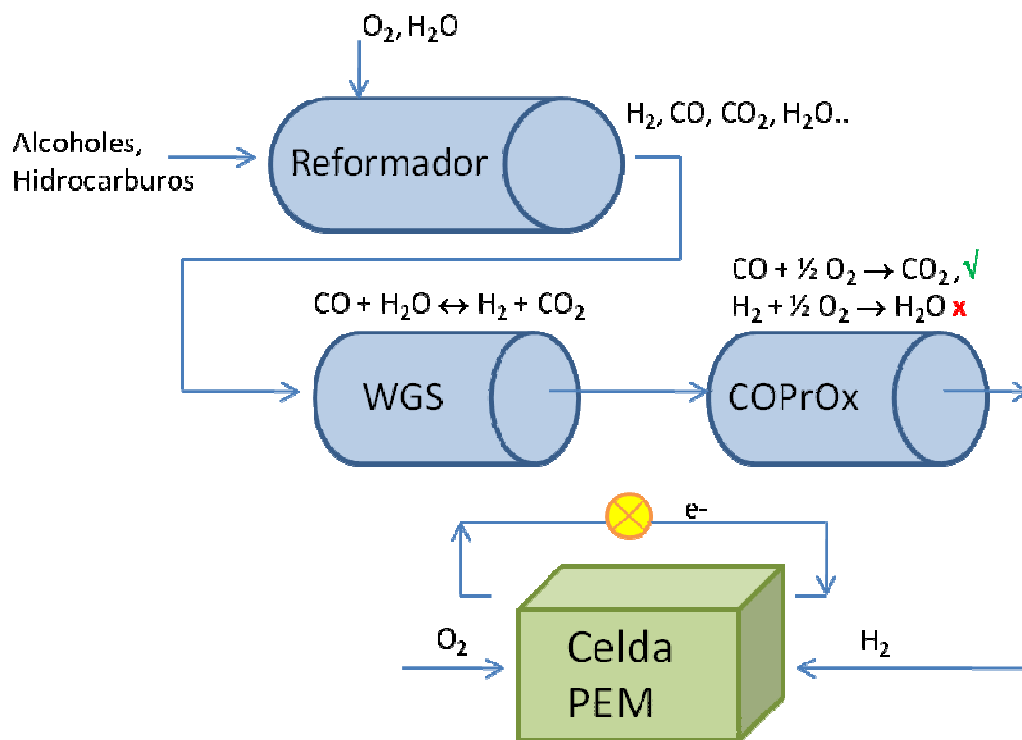


Figura 1. Diagrama de las diferentes etapas para producir H_2 y alimentar a una celda de combustible.

La reacción en estudio es altamente exotérmica, por lo cual es necesario que la disposición del catalizador no permita la formación de puntos calientes que pudieran favorecer la reacción de oxidación de hidrógeno. En este sentido, los monolitos de cordierita constituyen una opción adecuada.

Por otro lado, los reactores monolíticos pueden llegar a tener volúmenes más pequeños que los de lecho empacado, son estructuralmente estables y ofrecen menor caída de presión.

Uno de los aspectos de importancia científica y tecnológica del trabajo de Tesis propuesto radica en el desarrollo de catalizadores estructurados que permitan la purificación de una corriente de hidrógeno para que pueda ser alimentada a una celda de combustible.

Para ello será necesario el desarrollo de catalizadores activos y selectivos para la reacción de Oxidación Preferencial de CO.

1.2 Estado general del conocimiento

1.2.1 Introducción general al tema de Tesis

En estos últimos años, la utilización de hidrógeno como un vector de energía está tomando gran importancia debido a que es una alternativa de energía limpia.

Las emisiones gaseosas a la atmósfera, provenientes de la quema de hidrocarburos se están convirtiendo en un serio inconveniente que afecta las grandes áreas pobladas.

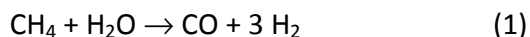
Las celdas de combustible están siendo activamente desarrolladas como una alternativa en sistemas de generación energética debido a que ellas pueden producir electricidad con un impacto sustancialmente menor sobre el medio ambiente.

Por esta razón, es esperable que las celdas de combustible puedan reemplazar sistemas convencionales de generación de energía en muchas de sus aplicaciones actuales, tales como el transporte y también los dispositivos fijos y portátiles.

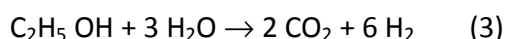
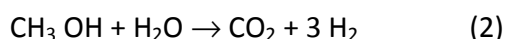
Entre los diferentes tipos de celdas de combustible existentes, las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (H₂-PEMFC) son consideradas unas de las más avanzadas técnicamente para diversas aplicaciones. El hidrógeno puro es el combustible preferido debido a la simplicidad en operación y a la elevada densidad de potencia en la celda PEM, pero es difícil de usar directamente, considerando la escasa eficiencia para acumular hidrógeno y la inexistencia de infraestructura para su distribución [9].

En general, la producción de hidrógeno para estas celdas está conformada por un proceso de múltiples etapas que incluyen básicamente en la primera un reformador catalítico de

hidrocarburos o alcoholes. En este sentido, el metano es un hidrocarburo ampliamente utilizado para producir hidrógeno, debido a su gran disponibilidad y bajo costo [10]. Básicamente, la reacción que da lugar a la formación vía reformado con vapor de agua es la siguiente:

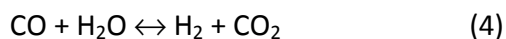


Por otro lado, el metanol y el etanol son también ampliamente empleados. En particular, el etanol presenta ventajas respecto al metanol en cuanto a seguridad de manipulación y almacenamiento; además es una materia prima renovable ya que puede obtenerse de la caña de azúcar y del maíz. En este caso, las reacciones de reformado con vapor de agua de metanol y etanol, respectivamente son las siguientes [11,12]:



Si bien todas estas reacciones están termodinámicamente favorecidas a altas temperaturas, también ocurren algunas reacciones paralelas. Por lo tanto en estos sistemas, además de H_2 y CO_2 , también se generan cantidades considerables de CO , el cual debe ser eliminado antes que la corriente rica en H_2 ingrese a la celda.

Dentro del proceso de purificación de hidrógeno, la reacción de Water Gas Shift es una adecuada opción para reducir la concentración de CO [13]. La reacción que la representa es la siguiente:



En esta etapa, además de eliminarse el CO al reaccionar con el agua, también se incrementa la concentración de hidrógeno. Sin embargo, esta reacción se encuentra limitada por el equilibrio termodinámico y la concentración de CO a la salida del reactor se encuentra alrededor del 1%.

Esta concentración de monóxido de carbono relativamente alta no permite un buen funcionamiento de la celda, dado que concentraciones de CO superiores a 10 ppm deterioran su ánodo, constituido fundamentalmente por una base de platino.

Por lo tanto, el CO debe ser eliminado de la corriente de hidrógeno antes de ingresar a la celda, y en este sentido se constituye en el paso clave en el desarrollo de una tecnología de producción de hidrógeno económicamente viable para la aplicación en celdas [14,15]. Entre las diferentes alternativas existentes para llevar a cabo este objetivo se encuentran:

Pressure Swing Adsorption (PSA). Esta tecnología es utilizada para la separación de ciertos componentes presentes en una mezcla gaseosa, de acuerdo a las características moleculares de la especie y la afinidad por el material adsorbente.

Se basa en el hecho de que bajo presión, los gases tienden a ser adsorbidos en un sólido poroso.

Este proceso puede ser utilizado para separar gases que se encuentran mezclados debido a que diferentes gases tienden a ser adsorbidos con mayor o menor intensidad en diferentes superficies sólidas.

Durante la etapa de adsorción, ciertos componentes de una mezcla gaseosa son selectivamente adsorbidos en un sólido poroso. Esta operación se realiza a una presión relativamente alta poniendo en contacto la mezcla gaseosa con el adsorbente en una columna rellena y se produce una corriente de gas enriquecido en el componente menos fuertemente adsorbido de la mezcla de alimentación (el refinado). Luego de un cierto tiempo de operación, el lecho adsorbente se acerca a la saturación y necesita ser regenerado.

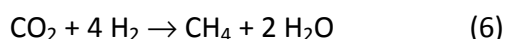
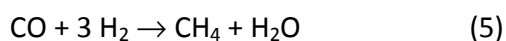
Durante la etapa de regeneración o desorción los componentes adsorbidos son liberados desde el sólido mediante la reducción de sus presiones parciales de fase de gas dentro de la columna. Después de esta operación, el adsorbente está listo para ser empleado en un ciclo posterior. La mezcla gaseosa obtenida a partir de la desorción (el extracto) se enriquece en los componentes más fuertemente adsorbidos de la alimentación.

Es una operación de alta eficiencia, donde se obtiene una pureza de H₂ muy elevada pero que es aplicable sólo a procesos discontinuos, ya que de lo contrario se necesitarían grandes dimensiones y los costos energéticos resultarían muy altos [16,17].

Membranas. Existen diversos tipos de membranas para purificar corrientes de hidrógeno, las cuales pueden clasificarse en poliméricas, inorgánicas y metálicas. Las poliméricas son relativamente económicas y no generan caídas de presión significativas, sin embargo presentan problemas de resistencia mecánica, lo cual puede reducir su uso para este propósito [18].

Dentro de las membranas más permeables y selectivas a H₂ se encuentran aquellas formadas por aleaciones metálicas de paladio. Éstas poseen una elevada permeabilidad al H₂, buenas características metálicas y una gran superficie catalítica. La permeación de H₂ a través del Pd involucra básicamente tres etapas: (i) Quimisorción disociativa de hidrógeno sobre la superficie del Pd. (ii) Disolución reversible de hidrógeno atómico superficial en el Pd volumétrico. (iii) Difusión de hidrógeno atómico en la membrana [19]. Sin embargo, esta es una tecnología más costosa y limitada a bajos flujos de hidrógeno.

Metanación selectiva de CO. Las siguientes reacciones pueden ser llevadas a cabo sobre catalizadores de hidrogenación en presencia de CO, CO₂ e H₂, ya que son los principales componentes gaseosos a la salida del reactor de water gas shift

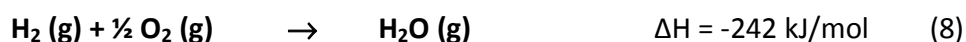


La metanación selectiva puede ser promisorio debido a que no requiere la introducción de otro gas, como ocurre en el caso de COPrOx. Sin embargo, este método presenta algunos inconvenientes: La temperatura de reacción es relativamente alta y puede ocurrir la reacción de WGS. Además, para cumplir su objetivo se consume parte de hidrógeno producido, el cual a la vez puede reaccionar con el CO₂ en lugar de CO tal como lo expresa la ecuación (6) [19,20].

Oxidación preferencial de CO (COPrOx). Entre estos métodos mencionados, la oxidación preferencial de CO es, sin dudas, la más sencilla y menos costosa para purificar la corriente de hidrógeno.

El monóxido de carbono a la salida del reactor de WGS puede ser eliminado mediante un catalizador diseñado específicamente para producir la oxidación, con oxígeno que se suministra externamente. Las cantidades de hidrógeno que pueden ser consumidas son muy bajas en comparación con el sistema de metanación selectiva. Esta reacción suele llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre 70 y 250 °C, las cuales vienen determinadas por la temperatura a la salida de la unidad de WGS de baja temperatura (250°C) y la temperatura de operación de la pila PEM (70-100°C). La reacción es irreversible, exotérmica y entra en competencia con la oxidación del hidrógeno para dar agua.

Las reacciones involucradas en el sistema PROX son las siguientes:



El desafío principal es lograr la conversión de CO a la menor temperatura posible (según temperatura de operación de la celda o temperatura de los gases efluentes del proceso anterior) sin oxidar al hidrógeno.

Para ello se busca sintetizar un catalizador que se active y sea selectivo hacia la reacción de oxidación de CO.

Además, los catalizadores que se utilicen deben tolerar la presencia de CO_2 y H_2O , como así también evitar que se produzcan las reacciones WGS inversas o las de metanación de CO y CO_2 .

Existen otros factores importantes que deben tenerse en cuenta. Uno de ellos es la cantidad de oxígeno que se debe suministrar al reactor. La cantidad teórica de oxígeno para la oxidación completa de CO según la reacción (6) es 0.5 veces la cantidad de CO, sin embargo, debido a la oxidación simultánea de H_2 (reacción 7), se requiere un exceso de

oxígeno respecto al estequiométrico. Se definió el parámetro $\lambda = 2 [\text{O}_2]/[\text{CO}]$, siendo $[\text{O}_2]$ y $[\text{CO}]$, las concentraciones de O_2 y CO , respectivamente.

Otros factores importantes son la velocidad espacial y la temperatura de reacción.

1.2.2 Catalizadores usados en COPROX

(i) Catalizadores basados en metales nobles.

Entre los metales más estudiados para la oxidación preferencial de CO se encuentran el platino, paladio, rutenio y rodio, soportados principalmente en alúmina, sílice, ceria, circonia y sobre distintos tipos de zeolitas, tales como la tipo A y mordenita [19,20].

Un grupo de catalizadores muy investigado fue el de los que utilizan rutenio. Se estudiaron sistemas de Ru soportado en Al_2O_3 [21,22] y en SiO_2 [23]. Todos los autores reportaron conversión total de CO a temperaturas cercanas a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y en un amplio intervalo, aunque también se detectó formación de CH_4 , pero a mayores temperaturas [21,23]. Por otro lado, se estudiaron catalizadores de Ru soportado sobre nanotubos de carbono [24,25], los cuales presentaron conversión total a 80 y $120\text{ }^\circ\text{C}$, y también en un amplio rango de temperatura.

En general Los catalizadores basados en Pd no resultaron muy activos en la reacción de COPrOx probablemente debido a la formación de PdO , la cual es una especie inactiva para esta reacción [26,27].

Aunque los catalizadores de Rh soportados mostraron muy buenos valores de conversión y selectividad actualmente existen muy pocos artículos que reportan a este elemento para COPrOx [28,29].

De todos los metales mencionados, el Pt es el más ampliamente estudiado. En este sentido, Padilla et al. [30] investigaron la influencia del soporte para la reacción de COPrOx y encontraron que cuando modificaban la alúmina con óxidos básicos, mejoraba la actividad. Son et al. [31] estudiaron el efecto del pretratamiento en catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y hallaron conversión completa de CO entre $150 - 200\text{ }^\circ\text{C}$. Pozdnyakova et al. [32]

analizaron sistemas Pt/CeO₂ con distinta concentración de O₂ en la alimentación, pero no lograron convertir completamente al CO.

Muchos autores comprobaron que el agregado de un promotor ayudaba a mejorar la conversión de los catalizadores de platino soportado [33,34].

Se estudió un gran número de sistemas formados por compuestos intermetálicos Pt-Cu, Pt-Co [33] soportados sobre Al₂O₃ o CeO₂ [35] y en los mismos se observó un mejor comportamiento catalítico que sobre los catalizadores de Pt no soportados.

En general, los catalizadores de metales nobles no promovidos mostraron un desempeño catalítico más pobre que los promovidos. En los catalizadores no promovidos se estableció que existe un solo sitio de adsorción para todos los reactivos, donde se la superficie de los mismos se cubre con CO y no permite el acceso de O₂ [36]. El agregado de un promotor, como puede ser un óxido reducible, un catión metálico alcalino o un segundo metal noble mejora notable al catalizador. Si el metal noble es promovido por un óxido reducible, se logra debilitar la adsorción de CO sobre el metal y además se provee de nuevos sitios para la adsorción de CO. Los metales alcalinos además de debilitar la adsorción de CO sobre los sitios del metal noble, proveen OH, los cuales actúan en la formación de CO₂. Un segundo metal noble, que da lugar fundamentalmente a compuestos intermetálicos también debilita la adsorción de CO [36].

(ii) Catalizadores de Oro.

Desde el descubrimiento de las excepcionales propiedades catalíticas de las partículas nanométricas de oro soportadas (con un diámetro de 2-3 nm) en la reacción de oxidación de CO a baja temperatura [37-39], los catalizadores de oro han sido objeto de numerosas investigaciones para la oxidación total y preferencial de CO. La ventaja de los catalizadores de oro sobre otros catalizadores de metales nobles es que son mucho más activos para la oxidación de CO que para la oxidación de H₂ [40]. Sin embargo, éstos padecen problemas de desactivación por sinterización durante la reacción [20].

(iii) Catalizadores de óxidos metálicos.

Este tipo de catalizadores están conformados por metales de transición, tales como cobalto, cromo, cobre, níquel, cinc, soportados sobre óxidos con distintas propiedades redox y ácido-base: MgO, La₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, CeO₂ y ZrO₂.

Entre los óxidos de metales, el sistema CuO-CeO₂ es uno de los más activos y más estudiados por diversos grupos [41-43]. Se han publicado artículos donde la conversión de CO alcanza valores cercanos a los reportados por los metales nobles, en similares condiciones de reacción y donde la selectividad alcanzada es marcadamente superior. Esta mejora en la actividad del cobre cuando está soportado en un óxido reducible (como es el óxido de cerio) es atribuida a un efecto sinérgico, donde el CuO altamente disperso en CeO₂ mejora las propiedades redox del sistema. La importancia tecnológica en la utilización de la ceria está vinculada al par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ que le permite al material suministrar y almacenar oxígeno con mayor facilidad. Las propiedades catalíticas de CeO₂ se deben fundamentalmente a defectos estructurales como son las vacancias de oxígeno.

Los catalizadores de Co soportado presentaron muy buen desempeño catalítico, sin embargo el número de artículos publicados es mucho menor comparado con el sistema CuO-CeO₂. Se ha reportado muy buena actividad con catalizadores Co/ZrO₂ [44], donde la espinela Co₃O₄ es la fase activa [45]. El agregado de Mn promueve la actividad de Co₃O₄ [46]. Sus propiedades catalíticas también se deben a la capacidad del manganeso de formar óxidos con estados de oxidación diferentes, y su elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno [47].

El costo relativamente bajo de estos materiales y su muy buena actividad hacen que estos catalizadores sean capaces de reemplazar a aquellos basados en metales nobles. Además, el óxido de cerio ya presenta cierta actividad cuando está en forma de nanopartículas [48,49].

1.2.3 Catalizadores estructurados

Los catalizadores estructurados son sustratos donde se deposita la fase catalítica, constituyendo esta forma una alternativa a la disposición de los catalizadores en lecho fijo. Existen diversos tipos de estos soportes estructurados, siendo los más conocidos los monolitos de cordierita, ya que desde hace varias décadas están siendo utilizados en aplicaciones ambientales, debido a su baja caída de presión. Otro de los soportes estructurados son los monolitos metálicos, los cuales presentan como ventaja frente al anterior, mejor conductividad térmica y elevada resistencia mecánica. También las esponjas o espumas metálicas o de alúmina, que favorecen el flujo turbulento de la corriente gaseosa constituyen otro tipo de soporte estructurado.

(i) Soportes monolíticos cerámicos.

Los monolitos de cerámica están fabricados de cordierita sintética, $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$, el cual es un material que tiene un bajo coeficiente expansión térmico. Las composiciones a base de cordierita poseen una serie de características que convierten al soporte en una estructura muy interesante para aplicaciones catalíticas: (a) resistencia al choque térmico debido a que posee un coeficiente de expansión térmico muy bajo, (b) adecuada distribución de sus macroporos, lo cual facilita la aplicación de un cubrimiento catalítico delgado y además permite una buena adherencia; (c) compatibilidad con el catalizador depositado, ya que es prácticamente inerte [50].

Estos monolitos están constituidos por estructuras unitarias atravesadas longitudinalmente por canales paralelos, en cuyas paredes internas se deposita la fase activa. Este tipo de diseño innovador constituye uno de los elementos más atractivos en el campo de la catálisis heterogénea que se han desarrollado en las últimas décadas.

Si se comparan las propiedades de los catalizadores monolíticos con otros sistemas convencionales, como catalizadores en polvo, se comprueba que, además de poseer una estructura compacta que facilita su manejo y permite libertad de orientación en el

reactor, se reducen sensiblemente los problemas de atrición que tienen lugar en los catalizadores granulares y las elevadas pérdida de carga [51].

Los reactores monolíticos fueron inicialmente desarrollados y aplicados desde mediados de la década del '70 por la industria automotriz como convertidores para disminuir las emisiones de los motores de los vehículos. Posteriormente este tipo de sistemas comenzó a ser utilizado para las reacciones en fase gas en general dado que, en comparación con los catalizadores tradicionalmente usados para este tipo de reacciones permitía un manejo de mayores caudales gaseosos. En la actualidad, este sistema catalítico es el más ampliamente utilizado para aplicaciones medioambientales. En este sentido, para eliminación de compuestos volátiles se reportaron monolitos basados en Co soportado sobre ceria modificada [52] y sobre Ce-Zr-Mn [53], en tanto que para la reducción de NOx fueron preparados monolitos basados en Cu, o Co intercambiados en zeolitas [54,55].

En la bibliografía se reportaron relativamente pocos artículos que utilizan monolitos de cordierita para depositar al catalizador para la reacción de oxidación preferencial de CO. Algunos de ellos están basados en metales nobles soportado en Al₂O₃ [56,57] o zeolitas [58] y promovidos con Fe o Cu [59,60]. Por otro lado Ayastuy et al. [61], reportaron un catalizador basado en CuO-CeO₂, cuyos resultados catalíticos fueron muy similares a los obtenidos con catalizadores en polvo.

(ii) Soportes metálicos y micro-reactores.

Los monolitos metálicos también son utilizados en procesos catalíticos debido a su elevada resistencia mecánica y su conductividad térmica. Al estar constituidos por paredes más delgadas permiten una mayor densidad de celdas y menor caída de presión [62].

El acero y las aleaciones que contienen Ni, Cr, Al y Fe son los materiales más comúnmente empleados en la fabricación de monolitos metálicos, dado que con ellos se puede lograr buena estabilidad mecánica y térmica, así como también se pueden realizar láminas delgadas y superficies de adherencia adecuadas para depositar luego el cubrimiento

catalítico. Estos tipos de monolitos fueron principalmente utilizados en eliminación de contaminantes [63-65].

Los micro-reactores integran otro tipo de soporte metálicos. Los mismos están constituidos por una serie de canales de 10-1000 μm de diámetro y su principal ventaja es la disminución de limitaciones de transferencia de masa y calor. Son utilizados en la reacción de oxidación de CO [66] y en reacciones de reformado de metanol [67]. Algunos de los micro-reactores reportados en bibliografía para la reacción de COPrOx fueron recubiertos con catalizadores de CuO-CeO₂ [68,69] o Au/CeO₂, Au/Fe₂O₃ [70].

(iii) Espumas.

Son estructuras macroporosas cerámicas o metálicas, con canales interconectados y de alta tortuosidad que permiten obtener un régimen de flujo turbulento, mejorando sensiblemente el mezclado de reactivos e incrementando la dispersión radial.

A diferencia de los monolitos cerámicos, la transferencia de calor hacia las paredes no ocurre sólo por conducción, sino también por convección y radiación [71].

Cuando están constituidas por metales de elevado coeficiente de conducción de calor, se tiene un mejor control en la transferencia de calor, y a la vez se minimiza la posibilidad de formación de “puntos calientes” (hot spots) que ocurren en reacciones exotérmicas como la COPrOx [72]. Las espumas son utilizadas en diferentes tipos de reacciones como reformado de metano [73], en la eliminación de compuestos volátiles (VOCs) [74], combustión de hollín [75] o eliminación de NO_x [76]. Para COPrOx se reportaron catalizadores de Pt promovidos con Fe [72,77].

Debido a que la etapa COPrOx se encuentra dentro de un sistema catalítico que pretende producir hidrógeno a mediana escala, es fundamental el uso de estructuras monolíticas para evitar altas pérdidas de carga en las corrientes, lo cual ayuda a disminuir los costos energéticos.

En la literatura abierta abundan los artículos que reportan excelentes resultados para esta reacción utilizando catalizadores en polvo, pero son escasos los que ahondan sobre sistemas monolíticos.

Es por esta razón, que este trabajo de Tesis propone la síntesis de catalizadores estructurados, fundamentalmente sobre soporte de cordierita.

1.3 Objetivos

El objetivo general que persigue este trabajo es el de diseñar sistemas catalíticos estructurados activos y selectivos para la oxidación de CO en una corriente rica en hidrógeno (COPrOx).

Por tal motivo, el estudio propuesto en esta Tesis constituye un aporte de importancia, con el fin de:

- Estudiar materiales basados en Co sobre distintos soportes como CeO₂ y ZrO₂ y discutir sus diferencias. Analizar el agregado de Mn como promotor del Co.
- Estudiar sistemas bimetálicos Pt-Cu soportados en alúmina e identificar las diferencias con los sistemas anteriores.
- Estudiar la incorporación de las fases catalíticamente activas a estructuras cerámicas monolíticas.
- Caracterizar las propiedades mediante el empleo de diferentes técnicas.
- Correlacionar propiedades fisicoquímicas con la actividad y selectividad del catalizador.

1.4 Estructura de la Tesis

Esta Tesis Doctoral está organizada en siete capítulos.

En el Capítulo 1 se discute la importancia de la Reacción Preferencial de CO para purificar una corriente rica en hidrógeno, destinada a alimentar celdas de combustible. Se presentó el estado del arte de los distintos catalizadores estudiados para la COPrOx.

En el Capítulo 2 se detallan los métodos de preparación de catalizadores en polvo y estructurados, como así también las diferentes técnicas empleadas en la caracterización de los catalizadores sintetizados.

Los capítulos 3 a 6 están destinados a presentar los resultados obtenidos con los distintos catalizadores. En todos ellos se muestran en primer lugar los resultados catalíticos y de caracterización obtenidos con los catalizadores en polvo, y posteriormente se presentan y discuten los resultados alcanzados con los catalizadores estructurados.

El Capítulo 3 presenta los resultados obtenidos con catalizadores Co/ZrO₂. Se analiza en particular la concentración de Co empleada en los catalizadores en polvo y las diferentes metodologías de preparación de los monolitos

En el Capítulo 4 se investiga al óxido de cerio como soporte y se comparan los resultados obtenidos con los catalizadores Co/CeO₂ con los del capítulo anterior.

El Capítulo 5 tiene como objetivo el estudio del efecto de un promotor como el Mn en sistemas MnCoCe. En este capítulo se ensayan diferentes composiciones de Mn, Co y Ce con el fin de obtener un catalizador más efectivo para la COPrOx.

Por último, en el Capítulo 6 se estudia un sistema completamente diferente integrado por un metal de noble como el Pt, empleado con una concentración muy baja junto al cobre, ambos soportados en alúmina.

Finalmente, en el Capítulo 7 se resumen las conclusiones más relevantes obtenidas durante esta Tesis Doctoral.

1.5 Referencias

- [1] R.J. Farrauto, Appl. Catal. B: Environmental 56 (2005) 3-7.
- [2] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, Catal. Today 139 (2009) 244-260.
- [3] H. Santos, M. Costa, Energy Conversion and Management 49 (2008) 291-300.
- [4] E. López, A.F. Errazu, D.O. Borio, V. Bucala, Chem. Eng. Sci. 55 (2000) 2143-2150.
- [5] Lee F. Brown, Int. Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) 381-397.

- [6] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland y otros. *Chem. Rev.* 107 (2007) 3904-3951.
- [7] M. Benito, R. Padilla, J.L. Sanz, L. Daza, *Journal of Power Sources* 169 (2007) 123–130.
- [8] O. Goerke, P. Pfeifer and K. Schubert, *Applied Catalysis A: General* 263 (2004) 11-18
- [9] S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, A.M. Som, M.S. Takriff , A.W. Mohammad, *J. Power Sources* 157 (2006) 641-649.
- [10] M.A. Nieva, M.M. Villaverde, A. Monzón, T.F. Garetto, A.J. Marchi, *Chem. Eng. J.* 235(2014) 158-166
- [11] A.J. Vizcaíno, P. Arena, G. Baronetti, A. Carrero, J.A. Callesa, M.A. Laborde, N. Amadeo, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 3489-3492.
- [12] S.T. Yong, C.W. Ooi, S.P. Chai, X.S. Wu, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 9541-9552.
- [13] Y.T. Kim , S.J.You, E.D. Park, 37 (2012) 1465-1474.
- [14] A. Tompos, M. Hegedus, J.L. Margitfalvi, E.G. Szabó, L. Végvári *Appl. Catal. A: General* 334 (2008) 348–356.
- [15] A. Mishra, R. Prasad, *Bullet. Chem. Reacti. Eng. Catal., India.* 6 (2011) 1-14.
- [16] E. H. Majlan, W. R. Wan Daud, S.E. Iyuke, A. Bakar Mohamad, A.A. H. Kadhum, A.W. Mohammad, M.S. Takriff, N. Bahaman, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 2771-2777
- [17] Marco Tagliabue, David Farrusseng, Susana Valencia, Sonia Aguado, Ugo Ravon, Caterina Rizzo, Avelino Corma, Claude Mirodatos, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 553-566
- [18] G.Q. Lu, J.C. Diniz da Costa, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow, R.H. Williams, T. Kreutz, *J Colloid Interf. Sci.* 314 (2007) 589-603
- [19] E. D. Park, D. Lee b, H. C. Lee, *Catal. Today* 139 (2009) 280-290.
- [20] N. Bion, F. Epron, M. Moreno, F. Mariño, D. Duprez, *Top. Catal.* 51 (2008) 76-88.
- [21] Y.H. Kim, E.D. Park, *Appl. Catal. B: Environmental* 96 (2010) 41–50
- [22] Y.F. Han, M. Kinne, R.J. Behm, *Appl. Catal. B: Environmental* 52 (2004) 123-134
- [23] Y.H. Kim, S.D. Yim, E.D. Park, *Catal. Today* 185 (2012) 143-150
- [24] C. Wang, B. Li, H. Lin, Y. Yuan, *J. Power Sourc.* 202 (2012) 200- 208
- [25] L. Wang, J. Chen, V. Rudolph, Z. Zhu, *Adv. Powder Tech.* 23 (2012) 465–471

- [26] F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environmental* 54 (2004) 59-66
- [27] P.V. Snytnikov, V.A. Sobyanin, V.D. Belyaev, P.G. Tsyrlunikov, N.B. Shitova, D.A. Shlyapin, *Appl. Catal. A: General* 239 (2003) 149–156.
- [28] H. Tanaka, S. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, *Appl. Catal. A: General* 250 (2003) 255-263.
- [29] Y.F. Han, M.J. Kahlich, M. Kinne, R.J. Behm, *Appl. Catal. B: Environmental* 50 (2004) 209-218.
- [30] R. Padilla, M. Benito, L. Rodríguez, A. Serrano-Lotina, L. Daza, *J. Power Sour.* 192 (2009) 114-119.
- [31] I. H. Son, M. Shamsuzzoha, A. M. Lane, *Journal of Catalysis* 210 (2002) 460 - 465.
- [32] O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlögl, *J. Catal.* 237 (2006) 1–16
- [33] T. Mozer, F.B. Passos, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 13369-13378.
- [34] J. Kugai, T. Moriya, S. Seino, T. Nakagawa, Y. Ohkubo, H. Nitani, T.A. Yamamoto, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 4456-4465.
- [35] T. Komatsu, M. Takasaki, K. Ozawa, S. Furukawa, A. Muramatsu, *J. Phys. Chem C* 117 (2013) 10483-10491.
- [36] K. Liu, A. Wang, T. Zhang, *ACS Catal.* 2 (2012) 1165-1178.
- [37] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115 (1989) 301–309
- [38] M. Haruta, T. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* 144 (1993) 175–192
- [39] M. Haruta, *Catal. Today* 36 (1997) 153–166.
- [40] J. Fonseca, S. Royer, N. Bion, L. Pirault-Roy, M.C. Rangel, D. Duprez, F. Epron, *Appl. Catal. B: Environmental* 128 (2012) 10-20.
- [41] F. Mariño, G. Baronetti, M. Laborde, N. Bion, A. Le Valant, F. Epron, D. Duprez, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 1345 – 1353.
- [42] G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, T. Tabakova, V. Idakiev, T. Ioannides, *Chemical Engineering Journal* 124 (2006) 41–45.

- [43] J.L. Ayastuy, A. Gurbani, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 1232-1244.
- [44] Z. Zhao, M.M. Yung, U.S. Ozkan, *Catal. Comm.* 9 (2008) 1465–1471.
- [45] M.P. Woods, P. Gawade, B. Tan, U.S. Ozkan, *Appl. Catal. B: Environmental* 97 (2010) 28–35.
- [46] Q. Zhang, X. Liu, W. Fan, Y. Wang, *Appl. Catal. B: Environmental* 102 (2011) 207–214.
- [47] Z. Zhao, R. Jin, T. Bao, H. Yang, X. Lin, G. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 4774-4786.
- [48] L. F. Peiretti, I.S. Tiscornia, E.E. Miró, *Chem. Eng. J.* 223 (2013) 507-515.
- [49] E. Poggio, M. Jobbágy, M. Moreno, M. Laborde, F. Mariño, G. Baronetti, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 15899-15905.
- [50] P. Avila, M. Montes, E.E. Miró, *Chem. Eng. J.* 109 (2005) 11-36.
- [51] T. Boger, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 4602-4611.
- [52] D.M. Gómez, J.M. Gatica, J.C. Hernández-Garrido, G.A. Cifredo, M. Montes, O. Sanz, J.M. Rebled, H. Vidal, *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014) 425-434
- [53] S. Azalim, R. Brahm, M. Agunaou, A. Beaurain, J.M. Giraudona, J.F. Lamonier, *Chem. Eng. J.* 223 (2013) 536–546.
- [54] B. Pereda-Ayo, U. De La Torre, M. Romero-Sáez, A. Aranzabal, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, *Catalysis Today* 216 (2013) 82-89.
- [55] A.V. Boix, S.G. Aspromonte, E.E. Miró, *Appl. Catal. A: General* 341 (2008) 26-34.
- [56] S. Zhou, Z. Yuan, S. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 924-933.
- [57] O. Korotkikh, R. Farrauto, *Catal. Today* 62 (2000) 249–254
- [58] G. Neri, G. Rizzo, F. Corigliano, I. Arrigo, M. Capri, L. De Luca, V. Modafferi, A. Donato, *Catal. Today* 147S (2009) S210–S214.
- [59] Q.Zhang, L. Shore, R.J. Farrauto, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 10874-10880
- [60] N. Maeda, T. Matsushima, M. Kotobuki, T. Miyao, H. Uchida, H. Yamashita, M. Watanabe, *Appl. Catal. A: General* 370 (2009) 50–53

- [61] J.L. Ayastuy, N.K. Gamboa, M.P. Gonzalez-Marcos, M.A. Gutierrez-Ortiz, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 224–231.
- [62] O. Sanz, L.M. Martínez T, F.J. Echave, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 324–332.
- [63] F.N. Agüero, B.P. Barbero, L. Costa Almeida, M. Montes, L.E. Cadus, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 218-223.
- [64] B.P. Barbero, L. Costa-Almeida, O. Sanz, M.R. Morales, L.E. Cadus, M. Montes, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 430-435.
- [65] J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, *Appl. Catal. A: General* 308 (2006) 161-171.
- [66] N.C. Pérez, E.E. Miro, J.M. Zamaro, *Appl. Catal. B: Environmental* 129 (2013) 416-425.
- [67] K.S. Lin, S. Chowdhury, H.P. Yeh, W.T. Hong, C.T. Yeh, *Catal. Today* 164 (2011) 251-256.
- [68] O.H. Laguna, M.I. Domínguez, S. Oraá, A. Navajas, G. Arzamendi, L.M. Gandía, M.A. Centeno, M. Montes, J.A. Odriozola, *Catal. Today* 203 (2013) 182-187.
- [69] S. Cruz, O. Sanz, R. Poyato, O.H. Laguna, F.J. Echave, L.C. Almeida, M.A. Centeno, G. Arzamendi, L.M. Gandia, E.F. Souza-Aguiar, M. Montes, J.A. Odriozola, *Chem. Eng. J.* 167 (2011) 634-642.
- [70] O. Goerke, P. Pfeifer, K. Schubert, *Appl. Catal. A: General* 263 (2004) 11-18.
- [71] F.C. Patcas, *Chem. Eng. Science* 62 (2007) 3984-3990.
- [72] P. Chin, X. Sun, G.W. Roberts, J.J. Spivey, *Appl. Catal. A: General* 302 (2006) 22–31.
- [73] D. Park, D.J Moon, T. Kim, *Fuel Proces. Tech.* 112 (2013) 28-34.
- [74] O. Sanz, L.C. Almeida, J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, M. Montes, *Appl. Catal. B: Environmental* 78 (2008) 166-175.
- [75] E.D. Banús, M.A. Ulla, E.E. Miró, V.G. Milt, *Appl. Catal. A: General* 393 (2011) 9-16.
- [76] J. Ochonska-Kryca, M. Iwaniszyn, M. Piatek, P.J. Jodłowski, J. Thomas, A. Kołodziej, J. Łojewska, *Catal. Today* 216 (2013) 135-141.
- [77] A. Sirijaruphan, J.G. Goodwin Jr, R.W. Rice, D. Wei, K.R. Butcher, G.W. Robert, J.J. Spivey, *Appl. Catal. A: General* 281 (2005) 11-18.

CAPÍTULO II. EXPERIMENTAL

Preparación de catalizadores

Evaluación Catalítica

Caracterización Físicoquímica

2. Experimental

2.1 Preparación de Catalizadores

2.1.1 Preparación de catalizadores en polvo.

La preparación de los catalizadores en polvo tiene por objeto realizar un análisis preliminar antes de la preparación de los catalizadores estructurados. Además se pretende realizar posteriormente comparaciones en el desempeño catalítico de ambos tipos de catalizadores.

Si bien en bibliografía existe una gran cantidad de métodos para la síntesis de estos materiales, siendo muchos de ellos muy complejos y sofisticados, para llevar a cabo este trabajo de Tesis se decidió realizar la preparación mediante métodos sencillos, como son los métodos por impregnación húmeda y por co-precipitación.

- *Impregnación Húmeda*. Es un método sencillo y económico donde se ponen en contacto el soporte catalítico con cierta cantidad de solución del precursor metálico. Dentro de las formas más sencillas de preparación, estos componentes son mezclados bajo agitación continua, de modo tal que el metal contenido en la solución logre introducirse uniformemente dentro de los poros del soporte. Luego, los precursores de sales utilizadas se eliminan por calcinación.

- *Coprecipitación*. En este procedimiento se mezclan, en un recipiente agitado, las soluciones formadas por las sales que contienen tanto al metal activo como al elemento que luego actuará como soporte catalítico. Luego a esta mezcla se le agrega un agente precipitante, el cual es generalmente un compuesto básico, con el fin de precipitar los elementos antes mencionados como hidróxidos o carbonatos. Los óxidos se obtienen luego de un proceso de oxidación o calcinación del material precipitado [1].

En el presente trabajo se prepararon catalizadores Co/ZrO_2 por el método de impregnación húmeda, modificando la concentración de Co de 5 a 30 % (P/P). Con este

mismo método se prepararon catalizadores Co/CeO₂ y catalizadores Pt-Cu/Al₂O₃ con distintos contenidos de Cu y Pt.

En tanto que por el método de coprecipitación se sintetizaron catalizadores CoCeOx y MnCoCeOx.

En los posteriores capítulos se detallará la metodología utilizada para la preparación de los diferentes catalizadores, así como también los componentes utilizados en cada uno.

2.1.2. Preparación de catalizadores estructurados.

La técnica más comúnmente empleada es el “washcoating”. Este proceso consiste en sumergir el soporte monolítico en una suspensión que contiene la fase activa metal-soporte de interés. Deben optimizarse distintas variables, como tamaño de partícula del sólido; concentración de la suspensión; tiempo, velocidad y número de inmersiones e incorporación de aditivos y aglutinantes. Luego de la impregnación son muy importantes las operaciones de eliminación de la fase líquida mediante secado y calcinación controlada para lograr una elevada adherencia del film.

Luego de la preparación, se evaluará la adherencia del film catalítico al soporte estructurado. Este estudio se realizará colocando los monolitos en un baño de acetona sometiendo el sistema a ultrasonido, durante un determinado período de tiempo. Posteriormente se cuantificará por diferencia de pesada, la cantidad de masa que se pudo haber desprendido.

Se utilizó un monolito cerámico de cordierita (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂), marca Corning. El mismo tiene 400 celdas por pulgada cuadrada y está compuesto por canales longitudinales paralelos de sección cuadrada. El espesor de pared del monolito es de 0.102 mm.

El material catalítico se deposita sobre las paredes del mismo y permite un contacto efectivo con el caudal gaseoso.

2.2 Evaluación Catalítica

Los catalizadores tanto en polvo como monolíticos se evaluaron en la reacción de Oxidación Preferencial de CO (COPrOx). Esta reacción pretende oxidar todo el CO a CO₂ en una corriente rica en hidrógeno, evitando oxidar a este último. Las reacciones que se producen son:

- $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ (reacción deseada)
- $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (reacción no deseada)

En las evaluaciones catalíticas se utilizó un equipo de flujo (Figura 1) integrado por los gases participantes de la reacción: O₂, CO, H₂ y He (en un caso, en particular se adicionó CO₂). Los caudales gaseosos necesarios para llevar a cabo las evaluaciones fueron ajustados con controladores de flujo másico (Aalborg), cada uno con lector incorporado.

El reactor posee dos cabezales, uno para la entrada y otro para la salida de los gases. El cabezal de entrada cuenta con dos entradas, en una de ellas ingresa una mezcla de He, H₂ y O₂, y por la otra ingresa CO.

Un horno eléctrico calefacciona al reactor. El mismo está conectado a un controlador PID y suministra calor según la temperatura que mide una termocupla. Esta termocupla (tipo K) se encuentra situada muy próxima al lecho catalítico.

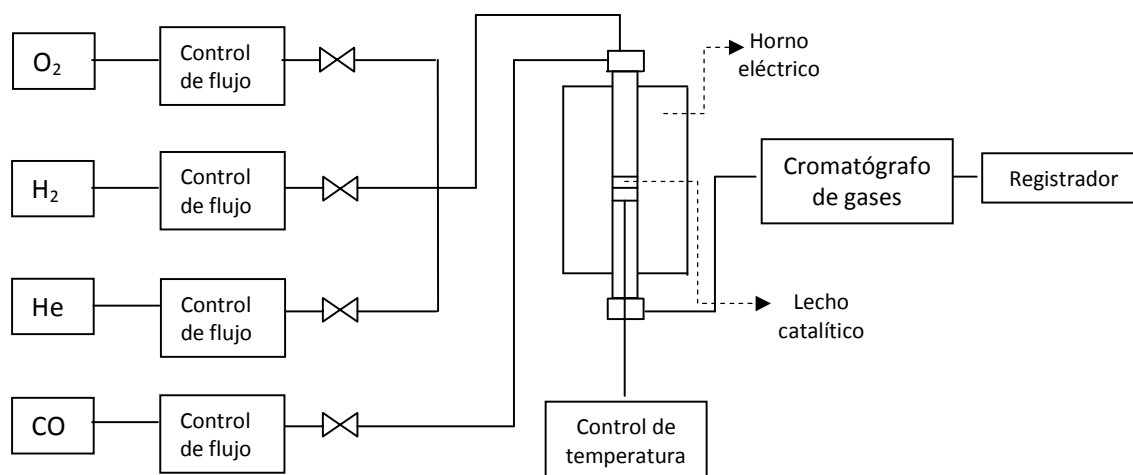


Figura 1. Esquema del equipo de flujo utilizado para la reacción de COPrOx.

Los gases de salida del reactor pasan por una válvula de muestreo y son analizados mediante un cromatógrafo de gases. Este aparato (Shimadzu GC 2014) está equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y con una columna rellena con zeolita 5A, la cual separa CO, H₂ y O₂.

Los catalizadores en polvo se colocaron en un reactor tubular de vidrio o de cuarzo de 8 mm de diámetro interno, sobre un lecho de lana de cuarzo, mediante el cual se permite el pasaje del flujo gaseoso y sin interferir en las composiciones de salida.

En el caso de catalizadores estructurados, los monolitos se ubicaron en un reactor de diámetro superior (19 mm de diámetro externo), y en los laterales del mismo se colocó lana de cuarzo muy compactada con el fin de direccionar el flujo gaseoso a través de los canales de los monolitos, tal como se ilustra en la Figura 2.

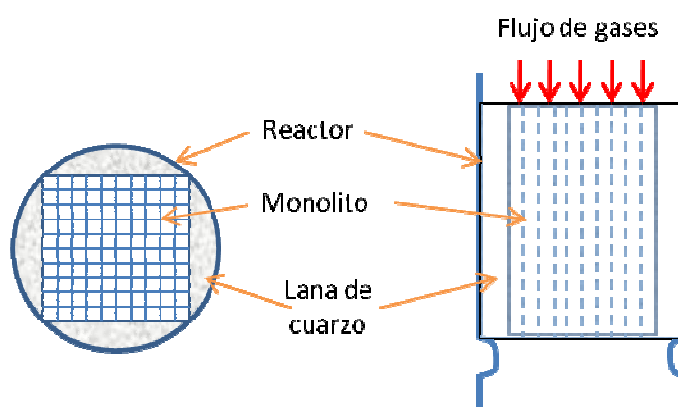


Figura 2. Esquema de monolito dentro del reactor.

Los cálculos de la conversión de CO, como así también los de la selectividad del O₂ a la reacción de formación de CO₂ se realizaron con las siguientes ecuaciones:

Conversión de CO

$$X_{CO}(\%) = \frac{C_{CO}^0 - C_{CO}}{C_{CO}^0} \times 100$$

Donde C_{CO}^0 y C_{CO} representan las concentraciones de CO inicial y final, respectivamente

Selectividad O₂

$$S_{O_2}(\%) = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{CO}^0 - C_{CO}}{C_{O_2}^0 - C_{O_2}} \right) \times 100$$

Donde C_{O₂}⁰ y C_{O₂} representan las concentraciones de O₂ inicial y final, respectivamente.

2.3 Caracterización fisicoquímica.

Mediante diferentes técnicas superficiales y volumétricas identificaron las especies presentes en los materiales

Se analizaron las características del soporte y los tipos de sitios activos, la interacción metal-soporte, las propiedades texturales y cristalinas, entre otras.

A continuación se detallan las técnicas empleadas durante el desarrollo de esta Tesis, junto a las condiciones de análisis bajo las cuales se operaron los equipos

2.3.1 Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma acoplado por Inducción (ICP-OES)

Básicamente el principio analítico de esta técnica está basado en la propiedad de los átomos de emitir radiación electromagnética específica según el elemento en determinadas condiciones físicas. Para ello es necesario liberar los elementos que se van a investigar en una muestra de sus compuestos, generalmente mediante la adición de energía, y mantenerlos disponibles como partículas libres. En la espectroscopia de emisión óptica, la muestra atomizada es ofrecida con energía térmica, la cual es capaz de transformar átomos a su estado excitado, y a su vez de ionizarlos. Para obtener el valor del contenido elemental presente en los sólidos, se debe calibrar previamente el equipo con disoluciones patrón. Además las muestras deben digerirse previamente con ácidos minerales fuertes, combinados de manera adecuada.

Por lo general, este tratamiento consiste en calentar la muestra cuidadosamente pesada, en un volumen pequeño de solución ácida concentrada. Luego se enfría y con ello se prepara una solución acuosa de volumen conocido. Esta muestra es la que se mide en el

equipo ICP-OES y se compara con la curva patrón de calibrado del elemento a determinar, para conocer su concentración.

La composición química de los materiales sintetizados se determinó en un equipo ICP-OES, modelo Optima 2100 DV, marca Perkin Elmer.

2.3.2 Adsorción – Desorción de N₂

Las propiedades texturales de los materiales se determinaron mediante isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K (-196°C).

La adsorción física es un proceso exotérmico, donde las moléculas de un gas se unen a la superficie de un sólido debido a interacciones débiles entre ellos.

La cantidad de gas adsorbido por un sólido a temperatura constante, para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción.

La mayoría de las isothermas halladas en la literatura pertenecen a uno de los cinco tipos denominados de I a V en la clasificación original de Brunauer, Deming y Teller [2], o del tipo VI, añadido por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). Cada una de estas isothermas presenta diferentes formas, las cuales están relacionadas con las diversas energías de interacción entre adsorbato y adsorbente, y con la porosidad del sólido.

De acuerdo al diámetro de los poros del sólido se establecieron tres categorías: (i) 0-2 nm: microporos, (ii) 2-50 nm: mesoporos, y (iii) >50 nm: macroporos [3]. Esta clasificación se ha hecho para describir la naturaleza de los sólidos que dan lugar a los diferentes tipos de isothermas. Materiales microporosos, tipo I; no porosos, tipo II y III; y mesoporosos, tipo IV y V.

Determinación del área superficial mediante el Método BET

La forma más común de calcular el área superficial de un sólido a partir de una isoterma de adsorción es el método de BET, cuyo nombre procede de las iniciales de los investigadores que lo desarrollaron (Brunauer, Emmett y Teller) [3]. En este método se

considera a la superficie del sólido como una distribución de lugares de adsorción en equilibrio dinámico con gas, donde la velocidad de condensación de las moléculas sobre lugares vacíos iguala la velocidad de evaporación de las moléculas en sitios ocupados.

La ecuación BET, en su forma más conveniente para ser aplicada a los datos experimentales de las isothermas de adsorción se describe bajo la siguiente forma:

$$\frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1)}{V_m c} \times \left(\frac{p}{p^0}\right)$$

Donde p es la presión final de equilibrio, p^0 es la presión de saturación del gas, V es la cantidad o volumen de gas adsorbido a una presión relativa p/p^0 , V_m es el volumen de gas requerido para la formación de una monocapa, y c es una constante adimensional relacionada con la energía de adsorción [5].

Luego, la representación gráfica del cociente $p/V(p^0-p)$ frente a p/p^0 resulta en una línea recta, de cuya pendiente y ordenada al origen se obtienen los valores de las constantes V_m y c . La aplicación del modelo BET a las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K proporciona la cantidad adsorbida en la monocapa y , conociendo el área ocupada por una molécula de N_2 adsorbida, que es 0.162 nm^2 , se puede calcular el área superficial aparente, por medio de la siguiente expresión:

$$s = V_m a_m N_a 10^{-18} (m^2 g^{-1}) / 22.414$$

donde s es la superficie específica del sólido adsorbente, expresada en $m^2 g^{-1}$, N_a es número de Avogadro, a_m es el área media ocupada por la molécula de adsorbato (nm^2), y 22.414 es el volumen molar de gases, medido en CNPT ($\text{cm}^3 \cdot g^{-1}$).

Los análisis se realizaron en un equipo Micromeritics Gemini V (INTEQUI, San Luis). Previo a las determinaciones, los materiales fueron desgasificados en alto vacío a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas. Posteriormente las muestras se pusieron en contacto con cantidades adecuadas de N_2 para cubrir todo el intervalo de presiones relativas hasta aproximarse a la saturación ($p/p^0 = 0.95$).

2.3.3 Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de catalizadores. Esta técnica se utiliza para identificar y caracterizar fases cristalinas.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética, de elevada energía y longitud de onda pequeña, del orden de los espacios interatómicos en los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide sobre un sólido, parte del haz se dispersa en todas direcciones, pero el resto puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, si existe una disposición ordenada de átomos.

Cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia θ , para que la radiación reflejada esté en concordancia de fase y de lugar a la difracción (con interferencias constructivas y destructivas) es necesario que la diferencia de recorrido de los rayos sea múltiplo de la longitud de onda, λ .

En la Figura 3 puede observarse el recorrido que realizan los rayos incidentes y reflejados. Si la distancia $AC + BC = n\lambda$, y además $AC = BC = d \sin\theta$, se puede escribir que la condición para que ocurra una interferencia constructiva con ángulo θ es la siguiente:

$$2d \sin\theta = n\lambda \text{ (Ley de Bragg)}$$

Siendo d , la distancia interplanar, n un número entero que representa el orden de difracción, y λ la longitud de onda de la fuente de rayos X.

Sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición $\sin\theta = n\lambda/2d$, la interferencia será constructiva. En los demás ángulos la interferencia es destructiva.

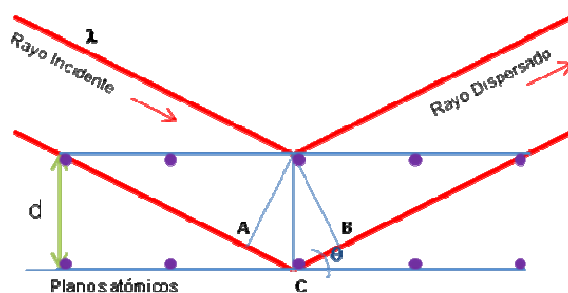


Figura 3. Esquema de fenómeno de difracción.

Para encontrar distintos ángulos de incidencia para los que la radiación reflejada está en fase se va girando lentamente el cristal. Registrando la radiación así obtenida se obtiene el patrón o diagrama de difracción por una serie de picos denominado *difractograma*.

La difracción de rayos X es una característica de la estructura cristalina de la materia. Como cada sólido cristalino tiene determinados parámetros característicos, como por ejemplo los espacios entre planos atómicos, el conocimiento de esta disposición espacial es suficiente para identificarlas de una manera inequívoca y definitiva.

Determinación del Tamaño de cristal

Las dimensiones de un cristal (en nm) se pueden estimar a partir de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde β es el ancho de un pico seleccionado (generalmente el de mayor intensidad) y se calcula mediante la fórmula $\beta^2 = B^2 - b^2$, donde B es el ancho experimental (fwhm) del pico y b es una corrección debida al instrumento. K es un factor de forma del cristal (0.7-1, normalmente 0.9), λ es la longitud de onda y θ es el ángulo de Bragg del pico considerado. Las determinaciones se realizaron entre $2\theta = 20 - 80^\circ$, a $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. El instrumento utilizado es un difractómetro Shimadzu, modelo XD-D1, equipado con un tubo de rayos X, con radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ y filtro de Ni. El mismo se encuentra en el Centro Nacional de Catálisis de Santa Fe, Argentina.

2.3.4 Reducción a Temperatura Programada

Esta técnica consiste en reducir una muestra sólida, mediante una corriente gaseosa reductora, a medida que aumenta la temperatura según una velocidad de calentamiento previamente establecida. Simultáneamente, el equipo provisto de un detector de conductividad térmica, registra el consumo de hidrógeno en cada valor de temperatura, y como resultado se obtiene un perfil de consumo de hidrógeno en función de la temperatura. Este perfil, generalmente está compuesto por uno o varios picos, los cuales

involucran la reducción de una especie química en particular. La información más importante que brinda un análisis de RTP es: (i) tipo de especies químicas presentes, según la cantidad de señales obtenidas, (ii) grado de interacción entre estas especies, (iii) cantidad o concentración de cada especie presente en sólido, de acuerdo a la cantidad de hidrógeno consumido.

El equipo empleado para realizar estos experimentos cuenta con tres corrientes gaseosas, la primera de ellas es una corriente de hidrógeno diluida en argón y es utilizada para la reducción, mientras las otras dos que se utilizan para pre-tratamiento están compuestas oxígeno y nitrógeno o argón.

Para todas las determinaciones se utilizaron 100 mg de muestra. La velocidad de calentamiento fue de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, desde temperatura ambiente hasta $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los datos se procesaron con el programa provisto por el fabricante del equipo.

Durante el desarrollo de la Tesis se emplearon dos instrumentos de RTP. Uno de ellos fue un Okhura TP-2002S, el cual pertenece al Centro Nacional de Catálisis, Santa Fe. El otro fue un Micromeritics 2920, el cual pertenece al Laboratorio de Procesos Catalíticos de Facultad de Ingeniería (Universidad de Buenos Aires).

2.3.5 Espectroscopia Laser Raman

La espectroscopia Raman es una técnica complementaria a la espectroscopia infrarroja que proporciona información química y estructural de materiales orgánicos e inorgánicos, permitiendo su identificación. Se utiliza para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios y rotatorios, entre otros.

El estudio mediante espectroscopia Raman se basa en analizar la radiación dispersada por un material al incidir sobre él un haz monocromático. Una fracción de la radiación se dispersa inelásticamente, produciendo pequeños cambios de frecuencia que son característicos del material evaluado, independiente de la frecuencia de la luz incidente.

El efecto Raman se produce cuando la luz choca sobre una molécula e interacciona con la nube de electrones de los enlaces de esa molécula. El fotón incidente excita la molécula a

un estado virtual y se relaja a un estado vibracional excitado, que genera la dispersión Raman Stokes. Si la molécula ya estaba en un estado excitado vibracionalmente, la dispersión Raman se denomina dispersión Raman anti-stokes [6,7].

Típicamente, una muestra es iluminada con un rayo láser y la luz del punto iluminado es recogida por un lente y enviada a un monocromador. Debido a la dispersión elástica de Rayleigh, las longitudes de onda cercanas a la línea del láser son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida es dispersada sobre un detector.

Por otro lado, también se realizaron mediciones en condiciones “operando”. Para ello, el instrumento está provisto de una celda de reacción, la cual posee una camisa calefactora, con control de temperatura. Los gases de reacción llegan a la celda mediante un sistema de flujo, atraviesan la muestra y luego son liberados. Los registros de los espectros se realizan sobre el sólido a distintas temperaturas y mediante este procedimiento se pueden distinguir cambios estructurales en el catalizador, producto de la reacción química.

Durante el desarrollo de la Tesis, los espectros Raman fueron registrados en un quipo Horiba Jobin Yvon Lab RAM HR. La fuente de excitación fue un laser de Ar 514,5 nm modelo Spectra 9000 Photometrics con una potencia de 30 mW. Las muestras analizadas fueron preparadas en pastillas autosoportadas con una presión de 4 bar. En el caso de los experimentos en condiciones “operando”, se pulverizó el catalizado y se lo colocó en la celda de reacción del instrumento.

2.3.6 Espectroscopia Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa en (DRS/UV-Vis).

Los análisis de espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible proporcionan información sobre el entorno de las especies metálicas incorporadas en el material.

La radiación adsorbida por las moléculas de la región UV-Vis provoca transiciones electrónicas que pueden ser observadas. Para un mismo estado electrónico, existen un estado vibratorio fundamental y varios excitados, y para cada estado vibracional existen

un estado rotatorio fundamental y varios excitados. Las radiaciones de microondas o del IR cercano producen transiciones en los estados de rotación. Las radiaciones comprendidas dentro de la región del IR, con energías más elevadas que las anteriores producen cambios en los estados de vibración. La radiación UV-Vis produce transiciones electrónicas, debido a su elevada energía.

El principio físico de esta técnica involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando la promoción de un electrón desde su estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia y luego, éstos son promovidos a estados excitados (de mayor energía). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia dada, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a uno vacío. En el intervalo espectral mencionado se realizan medidas de reflectancia o transmitancia [8]. En términos generales, la espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) se utiliza para estudiar materiales en polvo o con una superficie rugosa. Es una técnica no destructiva y normalmente se utiliza sulfato de bario como referencia, por ser transparente en la región del espectro empleada.

El espectro resultante se obtiene en porcentaje de reflexión (% R), en ordenadas, en función de la longitud de onda, en abscisas [9]. El espectro no guarda una relación numérica directa entre la intensidad de la banda y la concentración, en contra de lo que normalmente sucede en los espectros de absorción. Esto es consecuencia de las distorsiones espectrales debidas a la variación constante de la longitud efectiva de paso (coeficiente de penetración de la muestra). Este parámetro depende de la absorptividad de la muestra, a una longitud de onda en particular. La corrección que se aplica para linealizar estos datos es la transformación de Kubelka-Munk [10]

$$f(R) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

Donde $f(R)$ es el resultado de una inversión del espectro a un formato similar a los de absorción y que puede correlacionarse con la concentración, siempre que se trate de muestras no diluidas. R_∞ es la relación entre la reflectancia de la muestra y la referencia (BaSO_4), medida a una distancia de distribución infinita.

Para llevar a cabo las medidas de reflectancia difusa se utiliza una esfera integradora con la finalidad de sumar todo el flujo radiante reflejado o radiado por la muestra sin importar la dirección hacia donde refleja o radia. Esta esfera es un accesorio que requiere un instrumento de doble haz, con buena óptica, buena resolución y fuentes en muy buen estado, debido a que el accesorio limita la energía de entrada. Su rango de aplicación abarca desde los 800 nm a los 220 nm. Fundamentalmente consta de una esfera recubierta de un material de referencia o blanco (BaSO_4) que recoge las reflexiones producidas en la referencia y en la muestra, y las dirige a un detector.

Los experimentos se realizaron en un espectrómetro Shimadzu UV-VIS-NIR, modelo UV-3600, con una esfera integradora recubierta con BaSO_4 , utilizado como referencia. Este instrumento fue adquirido mediante PME 311/06 y se encuentra en INTEC, Centro Científico Tecnológico (Santa Fe).

2.3.7 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Esta técnica se basa en la interacción entre la materia y los fotones; en este caso, el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico. Este principio se basa en que cuando se irradia una muestra con fotones con una energía superior a la energía de enlace de los electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto a la citada energía de enlace.

Suponiendo que los electrones no sufren ninguna colisión inelástica hasta que abandonan el sólido, se puede plantear un balance de energía

$$h\nu = E_f - E_i$$

Donde, E_f : energía del estado final y E_i : energía del estado inicial.

La energía que aporta el fotón se puede dividir en (i) la energía necesaria para arrancar un electrón desde su estado fundamental o energía de ionización del electrón en su nivel energético, EE (energía de enlace), (ii) la energía para pasar desde el estado de Fermi, por definición el estado de la energía de enlace igual a cero, al vacío Φ , y (iii) la energía cinética que adquiere el electrón EC .

Pero desde el punto de vista del espectrómetro, es decir, lo que se mide experimentalmente, esta expresión sufre una ligera variación en la distribución de los valores de energía, de tal forma que el balance de energía se expresa de esta forma:

$$EC_{med} = h\nu - EE - \Phi_{esp}$$

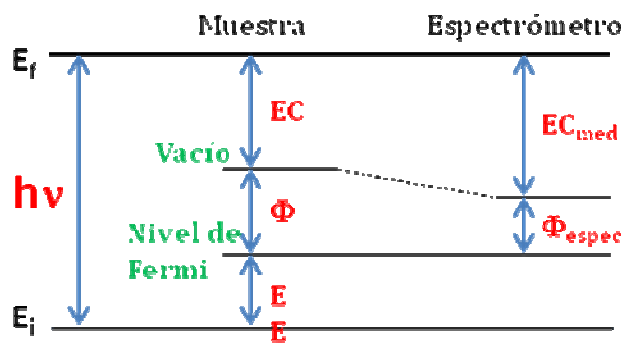


Figura 4. Esquema del balance energético del proceso fotoeléctrico.

La energía cinética medida (EC_{med}) con el analizador del espectrómetro es función de la energía del fotón, la energía de enlace del electrón (EE) y de la función de trabajo del espectrómetro Φ_{espec} , este factor se puede aproximar a una constante en cada equipo y su valor debe ser comprobado periódicamente, porque depende de diferentes valores experimentales.

Los valores de energía de enlace caracterizan el estado químico de cada elemento, por lo que, si se cambia de estado, éste se refleja con una modificación de la EE , y se lo denomina corrimiento químico. En muchos elementos el número de oxidación y el cambio químico están estrechamente relacionados. En este sentido la técnica XPS permite identificar las especies superficiales y determinar su estado de oxidación. Además, es una

técnica esencialmente de análisis superficial del sólido, que alcanza una profundidad de 30 Å [11].

Los parámetros de caracterización obtenidos a partir de la aplicación de esta técnica son: *cuentas por segundo*, que se obtienen del espectro obtenido durante la irradiación de la muestra y consiste en el número de fotoelectrones emitidos a un dado nivel de energía (N(E)) versus la energía cinética o energía de enlace.

Cuando el electrón es eyectado, frecuentemente aparecen líneas adicionales de menor intensidad denominadas satélites, pudiéndose obtener otro parámetro característico que es la relación de intensidades del pico satélite al pico principal. Los parámetros son calculados mediante el software del equipo Casa XPS (Casa Software Ltd., UK). Para la corrección de la EE por el efecto de carga se tomó como referencia el pico del C 1s (284.6 eV).

Análisis Cuantitativo

El XPS permite la cuantificación de los átomos presentes, debido a que la intensidad atómica es proporcional a la intensidad medida por XPS, la sección eficaz (cross section) y la función de transmisión de energía del analizador:

$$I_A \propto [A] \sigma_A s(T) \lambda_A$$

De acuerdo con esta expresión, se puede obtener la relación atómica entre dos elementos A y B:

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{I_A \sigma_B \lambda_B}{I_B \sigma_A \lambda_A}$$

Donde I es la intensidad del pico o su área experimental, s es el factor de sensibilidad elemental modulado por la función de transmisión (T) del espectrómetro utilizado para medir el espectro, y λ es el camino medio del fotoelectrón.

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo SPECS multitécnica equipado con una fuente de rayos X no monocromática de ánodo dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 operado en modo de transmisión fija (FAT mode). La cámara de análisis tiene adosada una segunda cámara que permite el tratamiento de las muestras previo a

las medidas. Los espectros se adquirieron con una energía de paso de 30 eV a 200 W. La presión en la cámara de análisis durante la medida fue inferior a $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. El mismo fue adquirido con PME 8-2003 y se encuentra en el Centro Nacional de Catálisis, Santa Fe.

2.3.8 Microscopia Electrónica de Barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es una técnica que aporta información morfológica y topográfica de la superficie de un sólido.

La técnica SEM se basa en la imagen producida debido al bombardeo mediante un haz de electrones sobre la superficie de la muestra bajo estudio. Permite examinar la estructura tridimensional y la textura de las superficies porosas. Básicamente, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y del objetivo, mientras que, un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie de la muestra. Las lentes de SEM no son parte del sistema de formación de imagen, sino que se utilizan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie.

En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico Jeol JSM 35C, operado a 20 kV, perteneciente a Se.Ce.Gr.In. (C.C.T., Santa Fe). Antes de ser analizadas, las muestras fueron recubiertas con una película de oro con el fin de mejorar las imágenes.

2.3.9 Espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X

La técnica de microanálisis por sonda de electrones permite detectar sólo aquellos elementos cuyo número atómico se encuentre 11 (sodio) y 92 (uranio). La metodología analítica empleada considerada como 100 % el total de los elementos presentes detectados. La distribución porcentual (en peso) se expresa en base a esta consideración. El tratamiento de la información se realizó utilizando el software del sistema.

2.3.10 Técnicas de Absorción de Rayos X

La espectroscopia Absorción de rayos X de estructura fina (XAFS) es una herramienta única para estudiar, a escala atómica y molecular, la estructura local alrededor de los elementos seleccionados que están contenidos dentro de un material.

La propiedad física básica que se mide en XAFS es el coeficiente de absorción de rayos X, $\mu(E)$, el cual describe cuan fuertemente son absorbidos los rayos X, en función de la energía de rayos X. Generalmente $\mu(E)$ decrece suavemente a medida que la energía aumenta. Sin embargo, a determinadas energías, que son característicos de los átomos en el material, existen aumentos repentinos llamados bordes de absorción de rayos X. Éstos se producen cuando el fotón de rayos X tiene la energía suficiente para liberar electrones de los de los estados enlazados de baja energía, en los átomos.

El término "XAFS" es tan amplio que comprende varias técnicas diferentes dentro de las cuales se encuentran EXAFS (Absorción rayos X estructura fina extendida) y XANES (Absorción de rayos X en la estructura cercana al borde), las cuales fueron estudiadas en este trabajo de Tesis. Aunque la física básica de estas técnicas es fundamentalmente la misma, se pueden emplear diferentes aproximaciones, técnicas, terminología y enfoques teóricos en diferentes situaciones.

Los espectros de los bordes Cu-K y Pt L₃ se midieron a temperatura ambiente en el modo de transmisión de la línea de luz XAFS2, en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Brasil). Estas medidas fueron realizadas en colaboración por los Dres. José Martín Ramallo López y Martín Mizrahi, quienes pertenecen al Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas – INIFTA (CCT La Plata – CONICET, UNLP).

Las muestras en polvo de los catalizadores se prensaron dentro de una caja de guantes con atmósfera de argón y se sellaron en las celdas con ventanas Kapton con el fin de evitar el contacto con el aire. Las cámaras de ionización se utilizaron para detectar el flujo incidente y transmitido. Los datos fueron procesados utilizando ATHENA, con el algoritmo de eliminación de background, AUTOBK [12]

Los espectros de XANES fueron normalizados con el fin facilitar las comparaciones entre diferentes muestras. Los espectros fueron alineados utilizando las referencias metálicas correspondientes, medidas simultáneamente con las muestras en una tercera cámara de ionización. Las oscilaciones de EXAFS $\chi(k)$ fueron extraídas de los datos experimentales con procedimientos estándar utilizando el programa Athena [12].

El modelado de EXAFS se llevó a cabo utilizando el programa de Artemis, que es parte del paquete de IFFEFIT [12,13]. Los parámetros estructurales (números de coordinación y las longitudes de enlace, etc) fueron obtenidos por un ajuste no-lineal de cuadrados mínimos de la señal teórica EXAFS a los datos en el espacio R. Los datos teóricos y experimentales fueron procesados por transformada de Fourier.

El rango k se fijó entre 2-14 \AA^{-1} y la transformada de Fourier se ajustó en diferentes regiones dependiendo de la muestra y el borde. El factor de reducción pasiva S_0^2 fue restringido a valores de 0.91 y 0.93 para el análisis de los bordes Pt L_3 y Cu-K respectivamente. Estos valores se obtuvieron del ajuste de láminas estándar de Pt y Cu metálico restringiendo el número de coordinación en estos compuestos de estructura cristalina conocida.

2.4. Referencias

- [1] F. Pinna, Catal. Today 41 (1998) 129-137
- [2] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1723-1732.
- [3] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Peirotti, J. Rouquerol, T. Siemienewska. Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.
- [4] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.
- [5] M.A. Cook, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 2925-2930.
- [6] I.E. Wachs, F.D. Hardcastle, "Chapter 4: Application of Raman Spectroscopy to Heterogeneous Catalysis". Catalysis Vol. 10, Royal Society of Chemistry, 1993.
- [7] Peter C. Stair, Curr. Op. Solid St. Mat. Sci. 5 (2001) 365–369

- [8] H. Forster, *Molecular Sieves Vol. 4, Characterization I, Cap. 4 "UV/VIS Spectroscopy"*, (2004) 337-427.
- [9] S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov, V.F. Anufrienko, *Catal. Today* 110 (2005) 310-322.
- [10] M.A. Zanjanchi, H. Noei, M. Moghimi, *Talanta* 70 (2006) 933–939.
- [11] D. Briggs, M.P. Seah, "Practical Surface Analysis", Vol.1 Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. John Wiley (1990).
- [12] B. Ravel, M. Newville, *J Synchrotron Radiat* 12 (2005) 537-541.
- [13] M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* 8 (2001) 322-324.

CAPÍTULO III. CATALIZADORES Co/ZrO₂

Catalizadores en polvo y estructurados

Preparación

Evaluación Catalítica

Caracterización Físicoquímica

3. Catalizadores Co/ZrO₂

En este capítulo se analizaron sistemas catalíticos de cobalto soportado sobre circonia.

En la bibliografía reciente se reportaron varios trabajos que utilizan catalizadores basados en Co para la reacción de oxidación preferencial de CO [1,6]. Sin embargo son muy pocos los que emplearon al óxido de circonio como soporte [7,8].

Teniendo en cuenta las adecuadas propiedades que poseen las especies de cobalto en reacciones de óxido-reducción, y considerando que el ZrO₂ es un soporte que podría promover la oxidación de CO, se consideró como novedoso estudiar al sistema Co/ZrO₂.

Inicialmente se realizaron medidas catalíticas exploratorias para evaluar el comportamiento en la Oxidación Total de CO (COTOx) y seguidamente se estudiaron estos sistemas en la Oxidación Preferencial de CO (COPrOx).

Debido a estos promisorios resultados alcanzados en los catalizadores en polvo, se sintetizaron catalizadores monolíticos Co/ZrO₂ sobre estructuras de cordierita por el método de washcoating. En este punto se estudiaron distintas variables de preparación. Luego fueron evaluados en condiciones de reacción similares a la de los polvos.

El análisis para la identificación de las distintas especies presentes en los catalizadores, como así también el estudio de las interacciones entre la fase activa y el soporte se llevó a cabo utilizando las técnicas de caracterización tradicionales como Difracción de Rayos X y Reducción a Temperatura Programada.

Asimismo, los materiales se caracterizaron mediante diversas técnicas espectroscópicas, tales como XPS, Laser Raman y UV-Vis con reflectancia difusa.

En el caso de los catalizadores estructurados, la morfología del cubrimiento de los monolitos fue analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.1 Catalizadores en polvo

3.1.1 Preparación de catalizadores

Los catalizadores en polvo se obtuvieron mediante el método de impregnación húmeda. Para ello en primer lugar se prepararon soluciones de nitrato de cobalto [Aldrich 99,9 %], con un volumen de 30 ml y con la cantidad necesaria de cobalto para lograr concentraciones de Co de 5, 10, 15, 20 y 30 % P/P. Estas soluciones fueron agregadas a 2 gramos de ZrO₂ comercial en polvo [Anedra, 99 %, 6.8 m²·g⁻¹], contenidos en un recipiente con agitación continua. Esta suspensión se mantuvo agitada sobre un plato calefactor (110 °C) durante 4 horas, donde el preparado adquirió una consistencia tipo pasta. Luego se secó en estufa a 110 °C durante toda la noche. Posteriormente, todos los catalizadores se calcinaron en flujo de aire a 500 °C durante 5 horas.

La superficie específica de estos catalizadores resultó alrededor de 7.5 m²·g⁻¹. De acuerdo al contenido de cobalto, las muestras fueron denominadas Co5Z, Co10Z, Co15Z, Co20Z, Co25Z y Co30Z.

3.1.2 Evaluación Catalítica

Oxidación Total de CO (CO-TOx)

Para llevar a cabo estas reacciones se alimentó al reactor una corriente gaseosa de 95 cm³·min⁻¹ la cual estaba compuesta por 1 % CO, 1 % O₂ en He. La masa de catalizador utilizada fue 200 mg. Por otro lado, antes de comenzar con la evaluación catalítica, los sólidos fueron pretratados en una mezcla O₂/He a 200 °C.

En la Figura 1 se muestran las curvas de conversión de CO para los catalizadores en polvo calcinados, las cuales crecen con la temperatura. Alrededor de 80 °C la conversión alcanzada en todos los casos se encontró por debajo del 10 %, y a medida que la temperatura se incrementaba, la conversión también aumentó hasta alcanzar conversión total. El contenido de cobalto tiene gran influencia en esta reacción, sobre todo a temperaturas más bajas, donde por ejemplo a 150 °C, la conversión de CO era de 90 % para el catalizador con mayor contenido de Co, mientras que para Co20Z y Co15Z la

conversión resultó de 65 y 27 %, respectivamente. A la misma temperatura, la conversión alcanzada por Co5Z y Co10Z se encontraba cercana a 10 %. Además se puede observar que Co30Z logró 100 % de conversión a 190 °C, mientras que el catalizador con menor contenido de Co llegó a 100 % de conversión a 225 °C.

Con un catalizador Co/ZrO₂ con 10 % P/P Co, Young et al. [9] mostraron que el CO se convertía completamente a 125 °C, pero utilizando 0.5 % de CO y 1 % de O₂ en la corriente de alimentación.

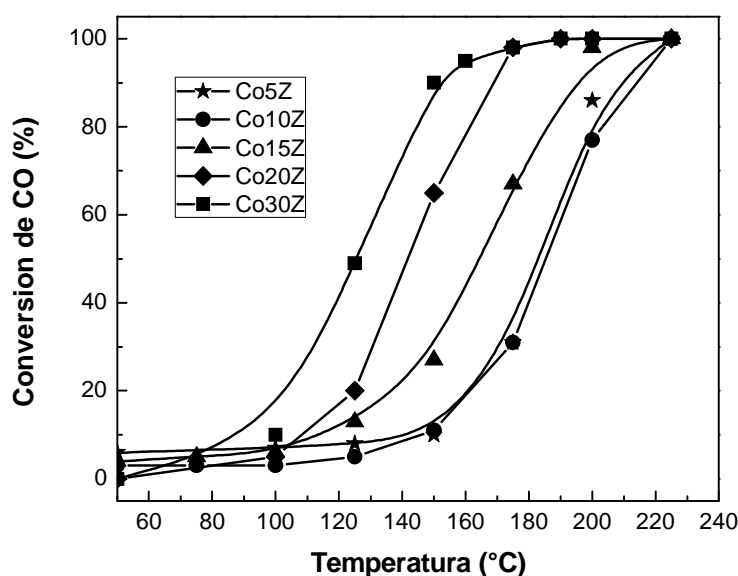


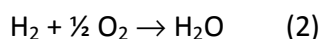
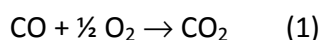
Figura 1. Oxidación Total de CO de catalizadores en polvo. Condiciones de reacción: 1% CO, 1% O₂, 98 % He. Masa: 200 mg. W/F 2.1 mg·cm⁻³·min.

Teniendo en cuenta los promisorios resultados obtenidos con los catalizadores Co/ZrO₂ en la reacción de Oxidación Total de CO, se procedió a evaluar su comportamiento en la reacción de Oxidación Preferencial de CO.

Oxidación Preferencial de CO (COPrOx)

Estos catalizadores frescos y calcinados también fueron evaluados en la reacción de oxidación preferencial de CO y los resultados son presentados en la Figura 2.

Las reacciones involucradas en este sistema son:



En base a las mismas se definió la conversión y la selectividad del O₂ hacia la reacción de formación de CO₂.

$$\text{Conversión de CO} = ([\text{CO}]^0 - [\text{CO}]) / [\text{CO}]^0$$

$$\text{Selectividad O}_2 = \frac{1}{2} ([\text{CO}]^0 - [\text{CO}]) / ([\text{O}_2]^0 - [\text{O}_2])$$

Siendo [CO] y [O₂] las concentraciones de CO y O₂, en tanto que [CO]⁰ y [O₂]⁰ indican condiciones iniciales.

Los catalizadores fueron pretratados del mismo modo que en COTOx, así como también las condiciones de reacción fueron similares, pero en este caso se agregó 40 % de H₂ en la alimentación al reactor.

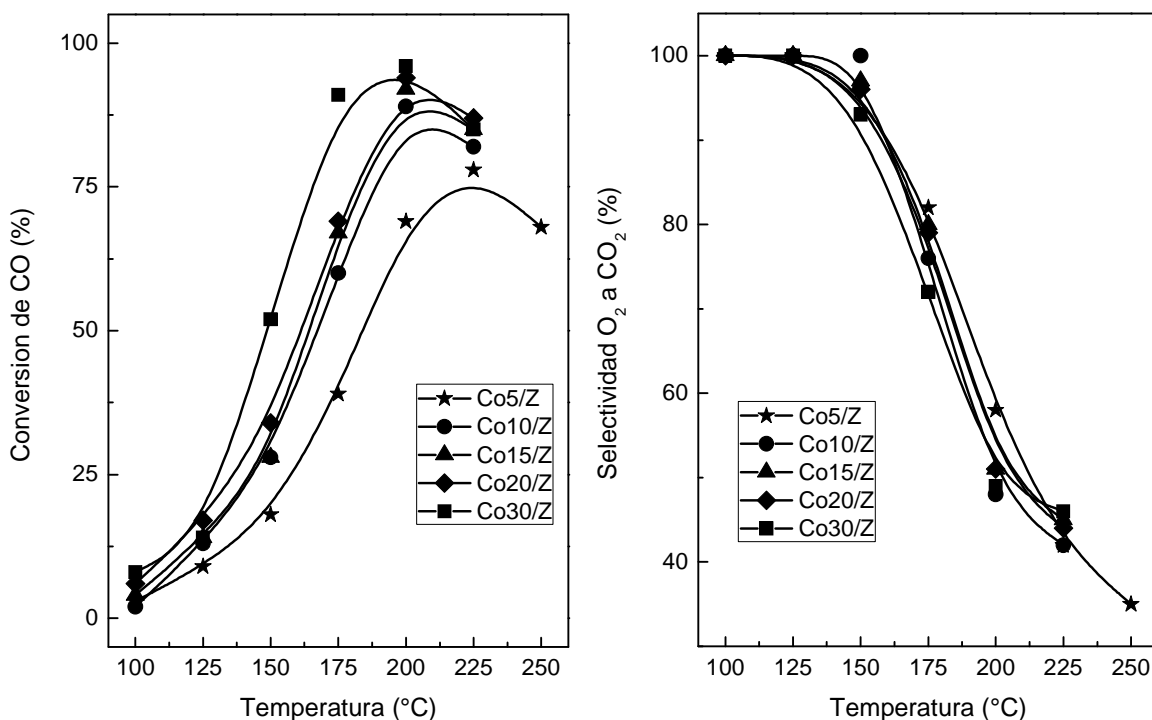


Figura 2. Oxidación Preferencial de CO de catalizadores en polvo.

Condiciones de reacción: 1 % O₂, 40 % H₂, He. Masa: 200 mg. W/F 2.1 mg cm⁻¹· min.

Las curvas de conversión de CO frente a la temperatura mostraron una tendencia similar a lo observado en COTOx, donde a medida que crecía el contenido de Co, también aumentaba la conversión de CO. Si bien se lograron valores muy elevados de conversión, ningún catalizador alcanzó a oxidar completamente el CO. En este sentido, a 200 °C los catalizadores Co30Z, Co20Z, Co15Z y Co10Z lograron 96, 94, 92 y 89 % de conversión de CO, respectivamente, mientras que Co5Z alcanzó 69 % de conversión de CO a 225 °C.

Por otro lado, las curvas de selectividad de O₂ a CO₂ mostraron una tendencia decreciente con el aumento de la temperatura, debido a que por encima de los 150 °C cobraba importancia la reacción (2).

El catalizador que resultó más activo en las reacciones COTOx y COPrOx presentó la selectividad más baja dentro de este grupo de catalizadores estudiado. Los resultados indicaron que cuando la carga de cobalto se encuentra por encima de 15 %, se obtiene mayor conversión de CO a menor temperatura, pero consiguiendo menor selectividad de O₂.

En la literatura reciente se hallaron valores similares de conversión de CO y selectividad para un catalizador Co/ZrO₂ con 10 % (P/P) Co [7], mientras que Zhao et al. [10] lograron mejorar la conversión cuando modificaron el soporte añadiendo CeO₂.

En general, para estos catalizadores la conversión de CO en las reacciones de COTOx y COPrOx aumentó con el contenido de Co. Sin embargo las curvas para 10, 15 y 20 % de Co no mostraron diferencias significativas en la actividad para la COPrOx.

Esta diferencia en el comportamiento sugiere que la estructura de los sitios activos bajo condiciones de reacción es diferente cuando el hidrógeno se encuentra presente en la alimentación. Se puede especular acerca de los cambios que el hidrógeno puede producir en los catalizadores, teniendo en cuenta las propiedades redox de los sólidos y los posibles intermediarios que pueden ser formados mientras transcurre la reacción.

La presencia de hidrógeno en la corriente de alimentación del reactor puede reducir parcialmente la superficie de los catalizadores, por lo cual esta puede ser una de las

causas por las cuales la conversión de CO es mayor en la reacción de oxidación total que en la de oxidación preferencial.

Un estudio realizado por Yung et al. [7] sobre catalizadores Co/ZrO₂ comprobó que el hidrógeno conduce a un cambio estructural en el catalizador debido a que se produce una reducción parcial en la superficie de los sólidos y que por lo tanto tiende luego a disminuir la conversión de CO con respecto a la oxidación total.

Por lo tanto las especies catalíticas que son activas en la oxidación de CO pueden ser diferentes cuando el hidrógeno está presente en la alimentación, alterando de alguna manera la sensibilidad de la conversión de CO a la carga de cobalto.

3.1.3 Caracterización de catalizadores

Con el fin de determinar las especies presentes en los catalizadores, los mismos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas.

3.1.3.1 Difracción de Rayos X

En la Figura 3 se muestran los difractogramas de los catalizadores Co/ZrO₂ junto al de la circonia.

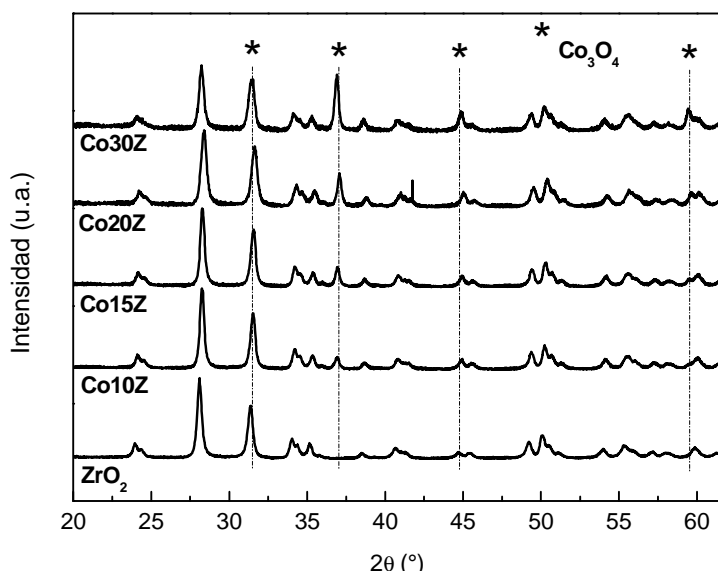


Figura 3. Difractogramas de catalizadores Co/ZrO₂ y ZrO₂.

Los picos de difracción observados en el difractograma de ZrO₂ se corresponden principalmente con los de la circonia monoclinica. La misma posee señales a $2\theta = 28.2, 31.4, 23.9, 34.1, 35.3, 34.5^\circ$ (JCPDS ICC 37-1484).

En los difractogramas de los catalizadores Co/ZrO₂ se observó que los picos de difracción dominantes pertenecen al óxido de circonio. Además se detectó la presencia de la fase Co₃O₄, cuyo pico principal a $2\theta = 36.8^\circ$ fue identificado en todos los difractogramas (JCPDS ICC 42-1467). Los picos menos intensos de esta fase a $2\theta = 31.3, 44.8$ y 59.4° se solaparon con las señales de la circonia y fueron observados solo en las muestras con mayor contenido de cobalto.

El hecho de no detectar ensanchamientos en los picos de difracción de los catalizadores, como así tampoco corrimientos en los picos asociados al soporte de circonio indica que no habría incorporación de átomos de cobalto en la red de la circonia.

3.1.3.2 Reducción a Temperatura Programada.

Estos catalizadores también fueron analizados mediante reducción a temperatura programada y en la Figura 4 se muestran los perfiles obtenidos.

En todos los casos se observa un pico intenso y esbelto, con un máximo que varía entre $400^\circ\text{C} - 416^\circ\text{C}$, y un pequeño hombro a menor temperatura, alrededor de 370°C . Estos picos están asociados a la reducción del óxido de cobalto, Co₃O₄, cuya estructura tipo espinela se representa como $2\text{Co}^{3+}\text{-Co}^{2+}\text{-4O}^{2-}$. Como ya lo han reportado diversos autores, la reducción de este óxido se produce en dos etapas, donde en primer lugar se reducen las especies Co^{3+} a Co^{2+} , y luego Co^{2+} a Co^0 [7,11,12].

Además, en los catalizadores Co5Z, Co10Z y Co15Z se observa un pico muy pequeño alrededor de 630°C asignado a la reducción de especies de cobalto provenientes de una interacción fuerte Co-ZrO₂ [13].

Los valores de H₂ consumido, obtenidos en los experimentos de TPR indicarían que la especie de cobalto presente en todos los catalizadores es Co₃O₄.

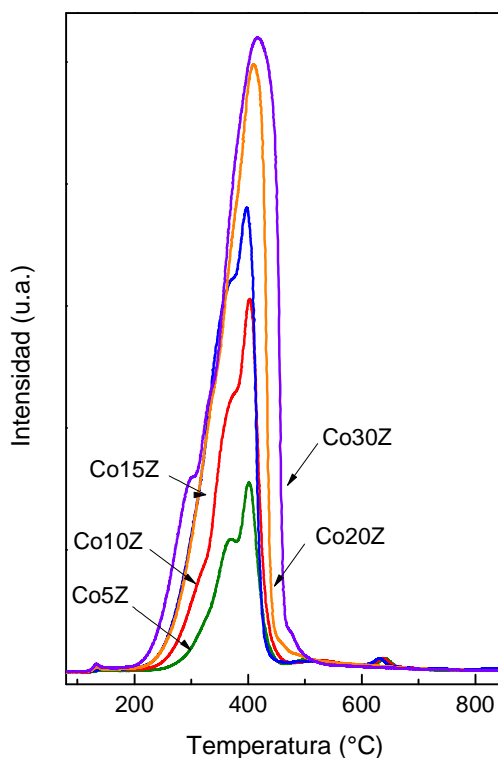


Figura 4. Perfiles de reducción de catalizadores Co/ZrO₂.

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reducción de Co₃O₄ y considerando que la relación H₂/Co es próxima a 1.33 en el intervalo de temperatura estudiado en todos los catalizadores, se puede establecer que este óxido se encuentra completamente reducido. Sin embargo, a la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción de oxidación preferencial CO, las especies de cobalto se encontrarían solo parcialmente reducidas.

Estequiometría de la reducción de Co₃O₄:



3.1.3.3 Espectroscopia Laser Raman

La Figura 5 exhibe los espectros correspondientes a los diferentes catalizadores Co/ZrO₂ como así también el espectro del soporte ZrO₂.

Las bandas que se observan en el espectro correspondiente a la circonia a 179, 191, 334, 381, 476 y 638 cm⁻¹ pertenecen a la fase monoclinica, y las mismas son detectadas también en los espectros de todos los catalizadores Co/ZrO₂ [14]. Además, las bandas a 190, 475, 525, 615 y 680 cm⁻¹ presentes en los espectros de todos los catalizadores confirman la presencia de la espinela Co₃O₄ [15].

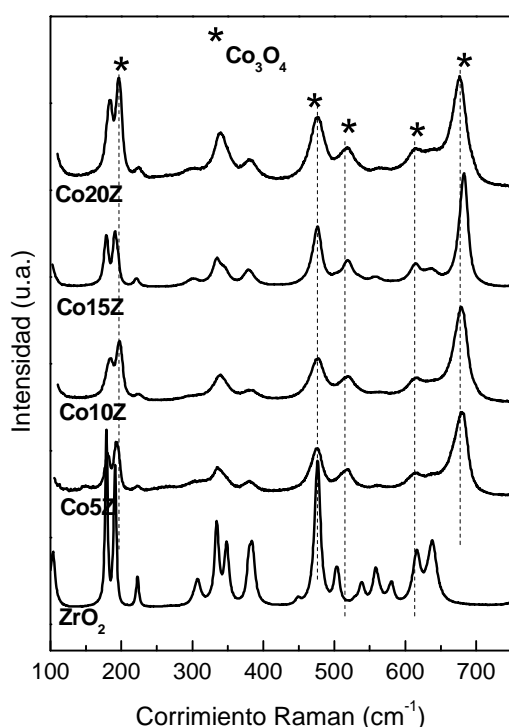


Figura 5. Espectros Laser Raman catalizadores Co/ZrO₂ y ZrO₂.

La estructura de la espinela Co₃O₄ pertenece al grupo espacial Fd3m. La teoría de los grupos predice los siguientes modos de vibración:

$$\Gamma = A_{1g} (R) + E_g (R) + F_{1g} (NA) + 4F_{1u} (IR) + 2F_u (NA)$$

Donde R=activo en Raman; IR=activo en Infra Rojo, NA=no activo.

En el espectro correspondiente a Co₃O₄, la banda más intensa, a 670 cm⁻¹ es atribuida a los sitios octaédricos (CoO₆) con simetría A₁. Las bandas alrededor de 470 y 510 cm⁻¹ corresponden a los modos de simetría E_g y F_{2g} y resultan de la vibración de los sitios octaédricos y tetraédricos, respectivamente. La banda a 191 cm⁻¹ es asignada a los sitios

tetraédricos (CoO₄) con simetría F_{2g}. La banda más débil, a 615 cm⁻¹ es asignada al modo F_{2g}. [16].

3.1.3.4 Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa

La Figura 6 muestra los espectros de DRS-UV de los catalizadores Co5Z, Co10Z y Co15Z junto al de ZrO₂.

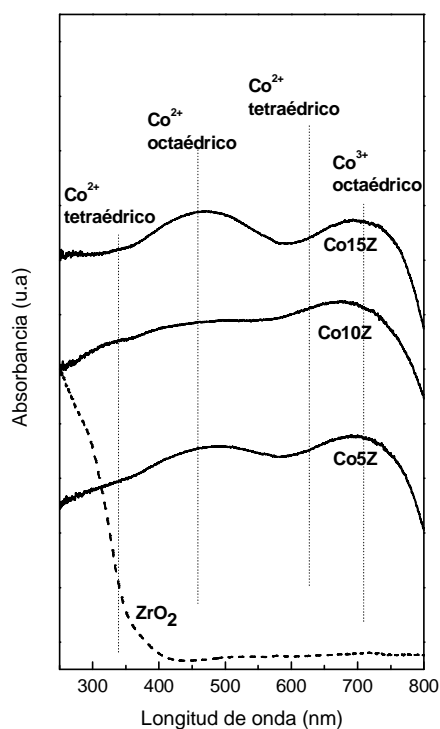


Figura 6. Espectros UV-Vis DRS de ZrO₂ y catalizadores Co5Z, Co10Z y Co15Z.

En el espectro correspondiente al catalizador Co5Z se pueden observar dos bandas amplias centradas a 695 y 490 nm. La primera de ellas es asignada a la especie Co³⁺, de coordinación octaédrica [12,17-19], mientras que la otra indica la presencia de Co²⁺, de coordinación octaédrica, tal como existe en CoO [12,18,19]. Este espectro también muestra un hombro pequeño a 560 que pertenece a la especie Co²⁺ en coordinación tetraédrica.

En la espinela Co₃O₄, un tercio de los átomos de Co se encuentran como Co²⁺ en posición tetraédrica, mientras que los dos tercios restantes están como Co³⁺ en coordinación octaédrica [20].

Como en el espectro correspondiente a Co5Z se encontraron especies asociadas tanto a Co₃O₄ como a CoO, se puede concluir que este catalizador está constituido por una espinela de cobalto que no se encuentra completamente desarrollada.

En el espectro correspondiente al catalizador Co10Z se observa una disminución en intensidad de la banda de absorción a 490 nm con respecto a la del catalizador Co5Z. Esto sugiere una posible oxidación de la especie Co²⁺ a Co³⁺ para formar la espinela Co₃O₄.

El espectro correspondiente al catalizador Co15Z muestra dos bandas muy intensas a 470 y 695 nm que podrían indicar la co-existencia de los óxidos CoO y Co₃O₄.

Los resultados exhibidos hasta este punto muestran que los catalizadores más activos fueron aquellos que contenían mayor contenido de cobalto. Sin embargo se observó que la selectividad de los mismos era algo menor que la de los catalizadores con menor carga de Co.

Por otro lado, las técnicas de caracterización indicaron que la especie activa para esta reacción es la espinela Co₃O₄. No obstante, el estudio de los catalizadores mediante espectroscopia UV-Vis, indicó que esta espinela no se encontraba completamente desarrollada en los catalizadores con menor contenido de cobalto.

3.1.3.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La superficie de los catalizadores Co/ZrO₂ fue estudiado por XPS. Mediante esta técnica se estudiaron las regiones Co 2p, Zr 3p, Zr 3d, O 1s y C 1s como referencia (EE= 284.6 eV). La fuente de rayos X que se utilizó fue un ánodo de Al (h·ν= 1486,6 eV).

En la Figura 7 se muestran los espectros de XPS de la región Co 2p, correspondientes a los catalizadores Co5Z, Co10Z, Co15Z y Co20Z.

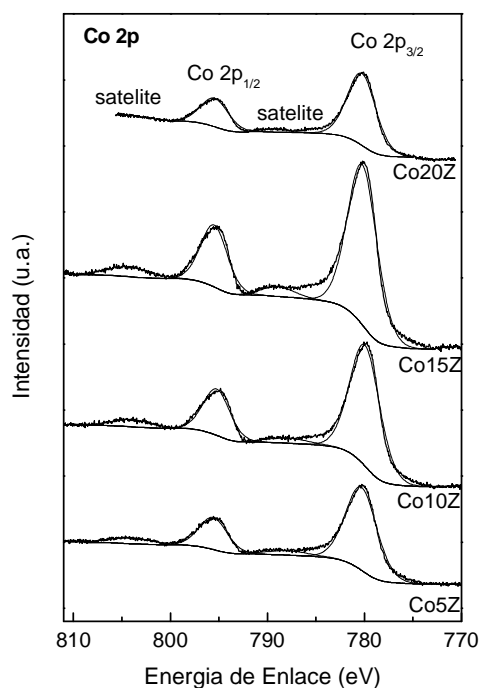


Figura 7. XPS en la región de Co 2p. Espectros de Co5Z, Co10Z, Co15Z y Co20Z.

La región del Co 2p consta de un acoplamiento spin-orbital Co 2p_{3/2} - Co 2p_{1/2}, cuyas dos señales principales aparecen alrededor de 780 eV y 795 eV, respectivamente. Los anchos de estos picos se encuentran normalmente entre 3.3-3.5 eV (Tabla 1). Las energías de enlace de estas señales pueden asignarse tanto a especies Co²⁺ como a especies Co³⁺, puesto que éstas difieren en menos de 0.9 eV. Afortunadamente los dos estados de oxidación del cobalto pueden distinguirse por la presencia de picos satélites los cuales están asociados a las especies de Co²⁺. Estos surgen por la presencia de electrones desapareados en su orbital de valencia, mientras que la especie Co de mayor estado de oxidación está casi siempre en un estado de spin menor, y por lo tanto no puede existir una transferencia de energía de un electrón desapareado, lo que explica que no se observan estructuras satélites. El satélite es un pico más ancho que los principales (4-5 eV) y se encuentran aproximadamente a 6 eV por encima de los picos principales [20-22].

Sin embargo, la intensidad del satélite en los catalizadores de este trabajo es relativamente baja, y a medida que aumenta el contenido de cobalto, la relación de intensidades entre el satélite y el pico principal Co 2p_{3/2}, permanece prácticamente constante y alrededor de 0.2, tal como se encuentra expresado en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados XPS para Co 2p

Muestra	Relación atómica Co/Zr		Energía de enlace (fwhm), eV				I sat / I Co 2p _{3/2}
	Volum.	Sup.	Co 2p _{3/2}	Sat.	Co 2p _{1/2}	Sat.	
Co5Z	0.07	0.8	780.1 (3.4)	787.3 (5.9)	795.6 (3.3)	804.2 (4.0)	0.16
Co10Z	0.15	1.8	780.2 (3.4)	788.0 (5.0)	795.5 (3.3)	804.3 (4.7)	0.23
Co15Z	0.24	2.6	780.2 (3.3)	787.8 (5.0)	795.6 (3.3)	804.7 (4.6)	0.23
Co20Z	0.38	1.7	780.2 (3.3)	787.4 (4.8)	795.4 (3.3)	n.d.	0.20

Algunos autores reportaron valores cercanos a la unidad cuando calcularon esta relación de intensidades para los picos del espectro del CoO, donde el estado de oxidación del Co es (2+) [23,24]. Además Álvarez et al. [25] reportaron para la especie Co₃O₄ una relación de intensidades igual a 0.27 entre el pico satélite y el principal.

Teniendo en cuenta estos resultados, se puede establecer que la especie Co₃O₄ es la que se encuentra presente en la superficie de los catalizadores, en acuerdo con lo observado mediante las otras técnicas.

Por otro lado se midieron las energías de enlace de las regiones O 1s y Zr 3d, cuyos espectros se muestran en las Figuras 8 A y 8 B, respectivamente.

La señal del O 1s en ZrO₂ presenta un máximo a 530.5 eV y un ensanchamiento en el lado de mayor energía de enlace. Esta asimetría indica que la señal estaría compuesta por distintas especies de oxígeno. El componente principal posee un ancho de 2.1 eV y concuerda con la especie O²⁻ asignada al óxido de circonio, mientras que el segundo, a

532.4 eV (fwhm = 2.5 eV) está asociado al oxígeno del agua o grupos oxidrilos residuales en la superficie del sólido [26,27].

Al igual que en ZrO₂, pudieron ser establecidos dos componentes en la señal de O 1s en los catalizadores Co/ZrO₂. A medida que se incrementaba el contenido cobalto, el componente a mayor energía de enlace (entre 531.5-532.2 eV) fue incrementándose. (Tabla 2)

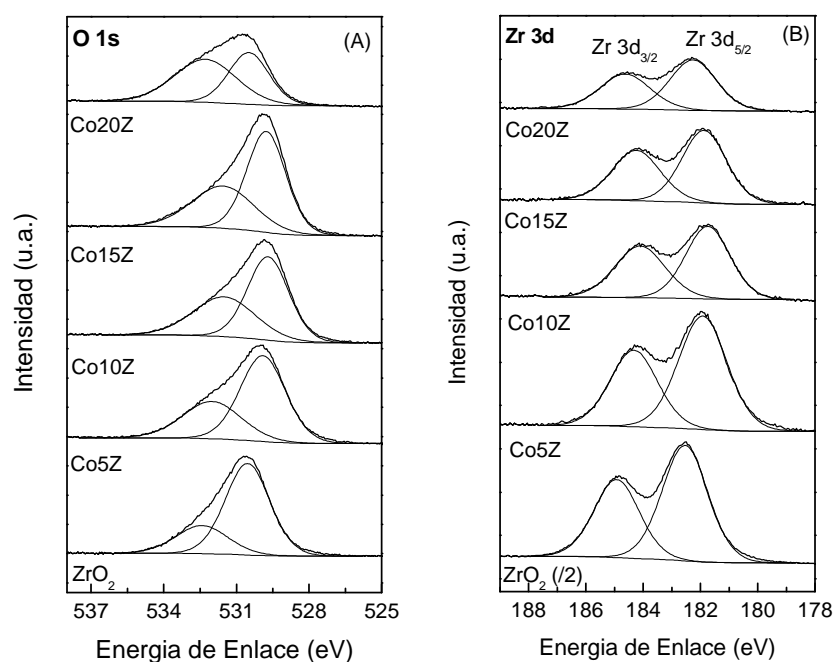


Figura 8. XPS de O 1s (A) y Zr 3d (B).
Espectros de ZrO₂, Co5Z, Co10Z, Co15Z y Co20Z.

De acuerdo a la concentración relativa de cada especie podría considerarse que el aumento en las especies de mayor energía de enlace se debe al hecho de que el cobalto podría formar especies CoO(OH) o Co(OH)₂ en la superficie del catalizador, ya que la energía de enlace del O 1s para las especies CoO_x son próximas a las de la circonia (~ 530 eV) [25,28, 29].

La región Zr 3d también fue analizada en ZrO₂ y en los catalizadores Co/ZrO₂ (Tabla 2). La misma consta de un acoplamiento spin-orbital Zr 3d_{3/2} - Zr 3d_{5/2}. En ZrO₂, las energías de enlace de Zr 3d_{3/2} y Zr 3d_{5/2} fueron medidas a 184.9 y 182.5 eV, y anchos de 1.9 eV. La

separación entre picos resultó igual a 2.4 eV y concuerda con los valores reportados para el óxido de circonio [27,30].

Los espectros de Zr 3d correspondientes a los catalizadores Co/ZrO₂ mostraron una forma similar a la obtenida en el ZrO₂, y prácticamente no se modificaron las energías de enlace y los anchos de los picos.

Las relaciones atómicas superficiales entre Co y Zr fueron calculadas y comparadas con su correspondiente relación atómica volumétrica. Las mismas se encuentran reportadas en la Tabla 1, y en ella se puede observar que las relaciones atómicas superficiales Co/Zr son considerablemente mayores que las correspondientes relaciones volumétricas.

Tabla 2. Resultados XPS para O 1s y Zr 3d

Catalizador	Energía de Enlace (fwhm) eV		
	O 1s	Zr 3d _{5/2}	Zr 3d _{3/2}
ZrO ₂	530.5 (2.1) / 74% ^a 532.4 (2.5)	182.5 (1.8)	184.9 (1.9)
Co5Z	529.9 (2.2) / 64 % 532.0 (2.8)	181.9 (2.0)	184.3 (1.9)
Co10Z	529.7 (2.0) / 58 % 531.5 (3.0)	181.8 (1.8)	184.1 (2.0)
Co15Z	529.8 (1.9) / 60 % 531.6 (3.0)	181.9 (1.8)	184.2 (2.0)
Co20Z	530.5 (2.0) / 44 % 532.3 (3.0)	182.3 (1.9)	184.6 (2.0)

^a Proporción de la especie de oxígeno

La superficie de los catalizadores se encontró enriquecida en Co, con respecto al Zr. En esta línea, se observó un predominio de la especie Co³⁺ con respecto a la Co²⁺, lo cual contribuye positivamente en la evaluación catalítica, puesto que es la especie activa para la reacción en estudio.

3.1.3.6 Estudio mediante Raman en condiciones “operando”

Esta técnica es una poderosa herramienta que permite estudiar los catalizadores en condiciones reales de reacción, con la cual se pueden determinar los cambios que se producen en el sólido durante la reacción química.

Para ello se empleó una celda de reacción que permite el flujo de gases y el control de la temperatura de la muestra.

En este caso se colocó el catalizador Co10Z en la celda del equipo y los gases de reacción se alimentaron con concentraciones muy similares a las utilizadas en la evaluación catalítica.

En la metodología del estudio se registraron espectros a distintas temperaturas, bajo condiciones de reacción. La primera medida se realizó a temperatura ambiente y luego la misma se fue aumentando gradualmente hasta 450 °C. En particular se analizaron espectros a 190 °C durante tres horas de reacción con el objetivo de comprobar un posible cambio durante la reacción química. De acuerdo con los resultados de actividad catalítica, ésta es una temperatura cercana a la cual se alcanzó el máximo de conversión.

En la Figura 9 se muestran los diversos espectros correspondientes al catalizador Co10Z obtenidos bajo flujo de gases reaccionantes: 1 % CO, 1 % O₂, 40 % H₂ en He.

A temperatura ambiente se observan las cinco señales correspondientes al Co₃O₄ a 680, 615, 525, 475 y 191 cm⁻¹ y las bandas principales de la circonia a 176, 192 y 476 cm⁻¹. A la temperatura de máxima conversión (190 °C) prácticamente no se modifica el estado de las especies del catalizador, aún luego de 3 horas de reacción.

Además, al aumentar la temperatura hasta 300 °C, las especies presentes en el catalizador no mostraron un cambio apreciable. Recién a 350 °C se observó una disminución parcial de las intensidades de las bandas asociadas al Co₃O₄.

Cuando la temperatura de reacción alcanzó 400 °C, las bandas de Co₃O₄ desaparecieron completamente y sólo se observaron las señales principales de la circonia. Estos resultados concuerdan con aquellos obtenidos mediante TPR, donde el Co₃O₄ se redujo por completo a 400 °C.

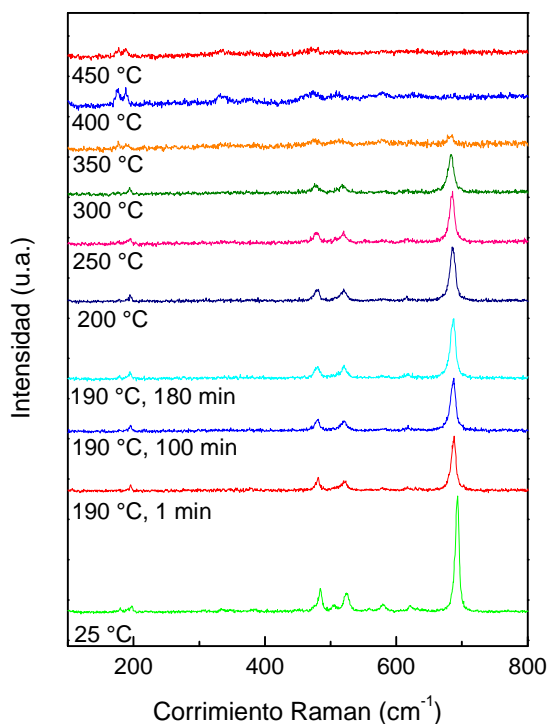


Figura 9. Raman in situ. Catalizador Co10Z. Condiciones de reacción 1 % CO, 1 % O₂, 40 % H₂, He.

En síntesis, las especies activas de los catalizadores no mostraron signos de reducción en el intervalo de temperatura en el que se evaluaron los catalizadores, más allá de la atmósfera altamente reductora.

Por otro lado tampoco se detectó formación de carbonatos alrededor de 1200 cm⁻¹ en los espectros registrados.

3.1.4 Algunas consideraciones sobre el mecanismo de reacción

Como una interpretación del mecanismo de reacción, ha sido propuesto que la oxidación de CO sobre Co₃O₄ sigue un ciclo de óxido-reducción, donde el CO de la fase gaseosa se adsorbe sobre sitios de cobalto (Co³⁺). Luego el CO adsorbido reacciona con oxígeno de la estructura de este óxido de cobalto y da lugar a la formación de CO₂. En esta etapa se genera una vacancia de oxígeno, por lo cual se reduce el estado de oxidación del centro

activo. Posteriormente, la reoxidación del sitio de cobalto la produce el oxígeno desde la fase gas [31].

En esta línea, Yung et al. [7] observaron que el el CO se adsorbía también sobre el soporte en catalizadores Co/ZrO₂ cuando realizaron experiencias de COPrOX mediante DRIFT in situ. Por su parte, Wang et al. estudiaron [32] el mecanismo de reacción de la oxidación de CO en catalizadores Co/TiO₂ y observaron que el CO se adsorbía tanto en en sitios de cobalto del Co₃O₄ como así también en el soporte, y la liberación de CO₂ se producía por la formación de carbonatos.

Es probable que en nuestros catalizadores, el CO se adsorba preferencialmente sobre sitios de Co y en menor medida, sobre el soporte. Aunque no se cuente con experiencias que evidencien el mecanismo.

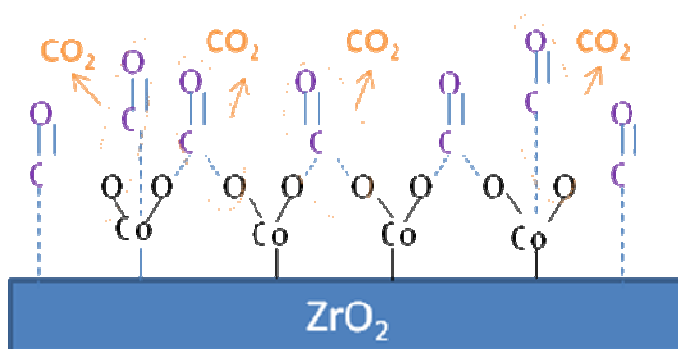


Figura 10. Esquema de mecanismo de reacción sobre la superficie del catalizador Co/ZrO₂.

3.2 Catalizadores monolíticos

3.2.1 Preparación de catalizadores

Para poder emplear estos catalizadores en sistemas más próximos a condiciones reales de reacción en las cuales los caudales de proceso son mucho mayores, es necesario soportar la fase activa en un medio estructurado. De esta forma se logra reducir considerablemente la pérdida de carga, como así también se consigue un mejor contacto entre el flujo de reactivos y el catalizador.

Para ello se utilizó un sustrato de cordierita comercial (2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂) Corning® de 400 celdas por pulgada cuadrada, de 0.1 mm de espesor de pared y con canales longitudinales paralelos. Para la preparación de las muestras se cortaron piezas de 1 cm x 1 cm de sección, y 2 cm de longitud.

Con el objetivo de eliminar residuos grasos y otras impurezas, estas piezas se acondicionaron en primer lugar tratándolas con ultrasonido en un baño de acetona durante 30 minutos y luego en un baño de agua durante el mismo periodo de tiempo. Posteriormente fueron secados en estufa a 110°C.

Una vez acondicionados los monolitos de cordierita y previo a la deposición del material catalítico, las paredes laterales externas se recubrieron con cinta de teflón®, para evitar la adherencia de la fase activa a las paredes externas del monolito.

En líneas generales para la síntesis de todos los monolitos en primer lugar se incorporó un film de circonia y posteriormente se añadió el cobalto.

Para la incorporación de ZrO₂ se exploraron diversas vías, preparándose suspensiones de ZrO₂ comercial en polvo dispersas en agua o ácido acético concentrado, con diferentes concentraciones de sólido. Por otro lado, para otras preparaciones se utilizó una suspensión comercial Nyacol® estabilizada en acetato. Además, en una de las preparaciones, se depositó previamente una capa de Al₂O₃ a partir de una suspensión comercial de Al₂O₃ Nyacol y luego se depositó el ZrO₂.

Los recubrimientos de ZrO₂ fueron depositados sobre la cordierita mediante washcoating, sumergiendo los monolitos durante 30 segundos en una suspensión de ZrO₂, contenida en un recipiente agitado. La velocidad de inmersión y retiro del monolito a y desde la suspensión, fue controlada y cercana a 0.5 cm·s⁻¹. Posteriormente cada monolito preparado se secó en estufa a 110 °C, toda la noche y luego se calcinó a 700 °C, durante 2 horas, utilizando rampas de calentamiento y enfriamiento de 2 °C·min⁻¹. Estos ciclos se repitieron tanta veces, de forma tal de obtener la carga deseada de ZrO₂. Se prepararon seis tipos de catalizadores Co/ZrO₂, que se presentan en la Tabla 3.

En el monolito M1, la fase de circonia se agregó a partir de una suspensión compuesta por ZrO₂ comercial en polvo (Anedra) suspendida en ácido acético, con una concentración de 10 % (P/P). Antes de la impregnación del monolito, esta suspensión fue tratada en un baño de agua, en un equipo de ultrasonido durante 4 horas, con el objetivo de mantener dispersas las partículas del sólido en la suspensión.

El monolito M2 fue obtenido de forma similar al anterior, pero la suspensión se realizó con agua deionizada en lugar de ácido acético.

La suspensión de ZrO₂ para el monolito M3 también se dispersó en ácido acético, al igual que M1, pero con el doble del contenido de sólidos, 20 % (P/P). El catalizador M3* se preparó con la misma suspensión que la de M3, pero en este caso, el monolito se introdujo de forma horizontal y se mantuvo también sumergido en esa posición.

Para la preparación del monolito M4 se utilizó una suspensión comercial de ZrO₂ (Nyacol®). Este producto comercial está constituido por partículas de circonia, de 5-10 nm que se encuentran en una concentración del 20 % (P/P) y estabilizadas en acetato.

En el caso del monolito M5 la suspensión de ZrO₂ se preparó añadiendo 20 % (P/P) de ZrO₂ en polvo comercial en la suspensión comercial de ZrO₂ (Nyacol®).

Finalmente, para el monolito M6 se depositó en primer lugar un film de Al₂O₃ (Nyacol) sobre la cordierita con el objetivo de cubrir los macroporos del sustrato, y posteriormente se depositó una capa de ZrO₂ a partir de la suspensión comercial de ZrO₂ (Nyacol).

La cantidad de cobalto en la capa catalítica fue seleccionada teniendo en cuenta los estudios preliminares realizados con los catalizadores en polvo, donde los catalizadores cuya carga de Co se encontraba entre 10-15 % (P/P) resultaron los óptimos.

Este metal fue incorporado a partir de una solución de acetato o nitrato de cobalto 0.5 M y se mantuvo el mismo procedimiento de impregnación, secado y calcinación que fue utilizado para incorporar el ZrO₂.

En la Tabla 3 se detallan los resultados obtenidos en las distintas preparaciones de los catalizadores monolíticos.

Tabla 3. Características de preparación de monolitos

Mono-lito	Composición de la suspensión	Nro. Inmersiones	% Ganancia	% Co	% Pérdida de masa
M1	ZrO ₂ , (10%)/HAc	13	14.9	15.9	0.3
M2	ZrO ₂ , (10%)/H ₂ O	14	13.3	12.1	0.6
M3	ZrO ₂ , (20%)/HAc	7	14.8	11.1	0.5
M3*	ZrO ₂ , (20 %)/HAc	8	14.2	21.5	0.5
M4	Nyacol (ZrO ₂)	2	32.8	10.6	4.1
M5	ZrO ₂ (20%)/Nyacol ZrO ₂	1	20.5	10.6	0.7
M6	Nyacol Al ₂ O ₃ , ZrO ₂	8	25.5	6.9	1.4

^a Referido a la masa de monolito de cordierita

^b referido a la masa de la capa de catalizador incorporado

^c referido a la masa de catalizador total

La Tabla 3 muestra la ganancia en peso de los diferentes monolitos recubiertos con Co/ZrO₂, cuya carga resultó entre 13 y 33 % (P/P). La ganancia se definió de la siguiente manera:

$$\text{Ganancia \%} = (m - m_0) / m_0$$

Donde m_0 es la masa del monolito de cordierita antes de ser recubierto, y m es la masa final del catalizador monolítico, la cual contempla a la masa del monolito de cordierita y a la masa de catalizador incorporado.

Tal como puede observarse en esta tabla, la carga de catalizador resultó 13 y 33 % (P/P) y la misma dependió tanto del número de inmersiones, como así también de la composición

de la suspensión. Sin embargo, cuando se compara el número de inmersiones realizadas en los monolitos M1 y M2 (13 y 14, respectivamente), y el número de inmersiones para los monolitos M4 y M5 (2 y 1, respectivamente) es evidente que el factor más importante es la composición de la suspensión. Comparando los monolitos M1 y M2, donde se utilizó ácido acético y agua en la preparación de las respectivas suspensiones de ZrO₂, no se observa una diferencia apreciable en la carga de ZrO₂, y es por esta razón que en las siguientes síntesis de monolitos se empleó ácido acético para preparar las suspensiones. Teniendo en cuenta la concentración de sólidos en la suspensión (Tabla 3), cuando el contenido de ZrO₂ se incrementó de 10 a 20 %, el número de inmersiones necesarias para alcanzar una carga similar fue considerablemente menor, como es el caso de M3.

La utilización de una suspensión comercial en el monolito M4 (Nyacol) proporcionó una carga de ZrO₂ mayor que la de los anteriores con tan solo dos inmersiones.

La preparación del monolito M5 resultó de gran interés, ya que la combinación de Nyacol con polvo de ZrO₂ para formar la suspensión permitió alcanzar una carga elevada de ZrO₂ con una sola inmersión. Por el contrario el pre-cubrimiento con una capa de Al₂O₃ en el monolito M6 no mejoró sustancialmente el número de inmersiones necesarias para lograr la carga de ZrO₂.

El contenido de cobalto fue determinado por pesada, luego de la impregnación y posterior calcinación del mismo.

Una vez preparados todos los monolitos y luego de la calcinación, se evaluó la adherencia del film catalítico al sustrato de cordierita utilizando un método descrito en una patente [33]. En el mismo, los catalizadores monolíticos fueron colocados en un baño de acetona, en un equipo de ultrasonido durante 10 minutos. Transcurrido este tiempo, los monolitos se secaron en estufa y posteriormente se pesaron. De esta forma se determinó la cantidad de masa desprendida del catalizador estructurado. En la última columna de la Tabla 3 se expresó el valor de la diferencia entre la masa del catalizador antes y después del test, referido a la masa de catalizado monolítico.

En general, todos los cubrimientos catalíticos mostraron muy buena adherencia a la cordierita, a excepción del monolito M4, preparado a partir de la suspensión comercial Nyacol. En este caso, aunque este cubrimiento mostró el mayor porcentaje de masa de catalizador desprendido luego del test de adherencia, este monolito experimentó una estabilidad constante luego de sesenta minutos de tratamiento en ultrasonido (Figura 11).

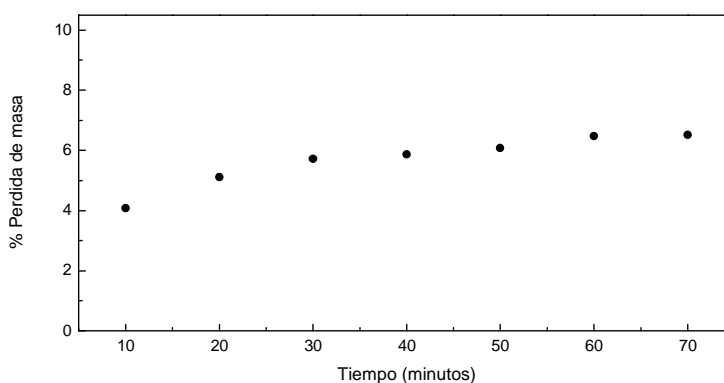


Figura 11. Esquema de la pérdida de masa de M4 durante el tratamiento en ultrasonido en

Esta observación indica que luego del proceso de cubrimiento catalítico existen ciertas cantidades de material que está débilmente adherido al monolito de cordierita y que fue fácilmente desprendido luego del primer tratamiento de ultrasonido. Sin embargo, el material restante permaneció adherido firmemente a la estructura monolítica y resultó mecánicamente estable.

3.2.2 Evaluación catalítica

Oxidación Total (COTOx)

En estas evaluaciones se emplearon las mismas condiciones de reacción que las que fueron utilizadas con los catalizadores en polvo. La composición de la corriente reaccionante fue 1% CO, 1% O₂ y 98 % He. En este caso se mantuvo la relación *masa de*

catalizador/caudal total = 2.1 mg cm⁻³·min. Los catalizadores estructurados también fueron pretratados en una corriente de O₂/He a 200 °C.

En la Figura 12 se muestran las curvas de conversión de CO en función de la temperatura obtenidas por los distintos catalizadores monolíticos para la reacción de oxidación total de CO (COTOx).

El mejor desempeño observado en este grupo de catalizadores corresponde al monolito M4, el cual alcanzó la máxima conversión a un valor de temperatura algo inferior al alcanzado por un polvo con un contenido de cobalto similar.

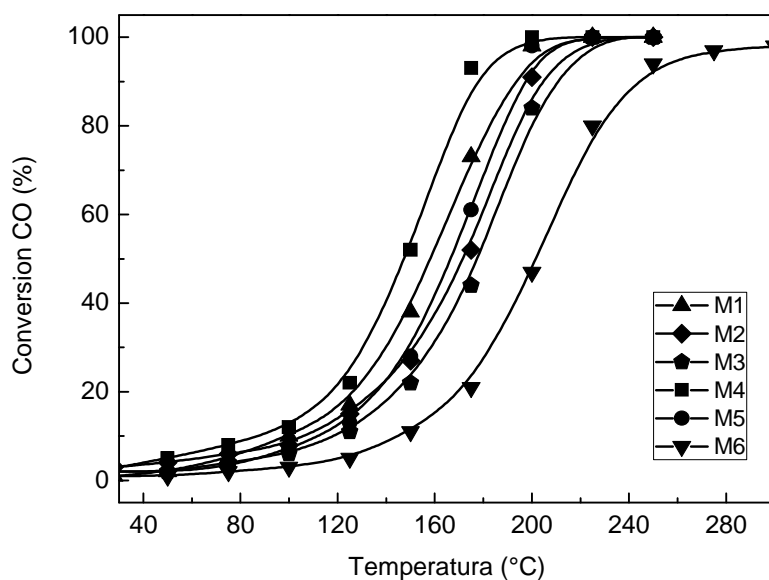


Figura 12. Oxidación Total de CO de catalizadores monolíticos. Condiciones de reacción: 1% CO, 1% O₂, 98 % He. W/F 2.1 mg·cm⁻³·min.

Por el contrario, el catalizador M6 fue el menos activo de este grupo, ya que más allá de lograr conversión total, la temperatura necesaria fue mucho mayor que la de los otros catalizadores. Debido a que este monolito presenta una base de Al₂O₃ sobre la cordierita, posiblemente se haya producido una interacción entre cobalto y alúmina, la cual inhibe la actividad catalítica. Este hecho indica que el film de ZrO₂ no alcanzó a cubrir uniformemente la capa de alúmina.

Los restantes monolitos mostraron conversiones similares a las obtenidas por los polvos de composición similar.

Oxidación Preferencial de CO (COPrOx)

Las curvas de conversión de CO y de selectividad obtenidas con los catalizadores monolíticos en la reacción de Oxidación Preferencial de CO (COPrOx) son mostradas en la Figura 13.

Para esta reacción se utilizaron las mismas condiciones que en los catalizadores en polvo, y se mantuvo la relación *masa de catalizador/caudal total* = 2.1 mg cm⁻³min. La composición de la corriente reaccionante fue 1% CO, 1% O₂, 40 % H₂ y 58 % He. Los catalizadores estructurados fueron pretratados en una corriente de O₂/He a 200 °C.

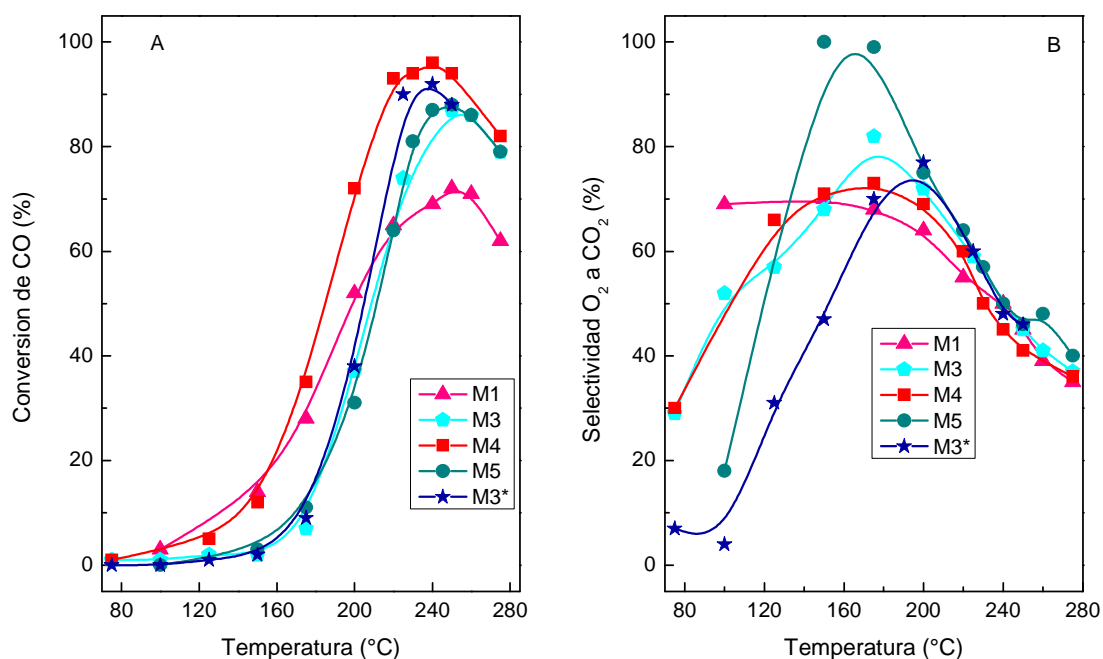


Figura 13. Oxidación Preferencial de CO de catalizadores monolíticos.
 A: Conversión de CO. B: Selectividad de O₂ a CO₂.
 Condiciones de reacción: 1% CO, 1% O₂, 98 % He. W/F 2.1 mg·cm⁻³·min.

De forma análoga a lo observado previamente en COTOx, el catalizador M4 resultó más activo en COPrOx, logrando incluso una conversión de CO superior a la alcanzada por el catalizador M3*, el cual contiene mayor contenido de cobalto.

El catalizador M5, que fue preparado a partir de ZrO₂ en polvo y Nyacol ZrO₂ alcanzó muy buenos valores de conversión (88 % a 240 °C), pero sobre todo fue muy selectivo en el rango 140 -200 °C.

El catalizador M3 mostró una curva de conversión muy similar a la alcanzada por el monolito M5, aunque la selectividad fue menor que éste en casi todo el rango de temperatura analizada. El catalizador M1, que fue preparado con un contenido menor de ZrO₂ en la suspensión con respecto a M3, resultó notablemente menos activo que éste.

Como se mostró anteriormente, el comportamiento catalítico de los catalizadores en polvo Co/ZrO₂ fue similar a aquellos reportados por otros autores [7,34]. Sin embargo, en los catalizadores monolíticos, la temperatura a la cual se alcanza la máxima conversión es algo superior a la obtenida con polvos.

Por otro lado, en cuanto al comportamiento de la selectividad, mientras que para los catalizadores en polvo la curva mostró en todos los casos una tendencia decreciente con el incremento de la temperatura, para la mayoría de los monolitos la curva presentó un máximo entre 160-190 °C.

Es posible que el tratamiento realizado previo a la evaluación catalítica haya tenido una influencia diferente entre los distintos tipos de catalizadores. En este sentido los resultados de, Sirichaiprasert et al. [35] mostraron que cuando pretrataban a sus catalizadores con oxígeno, éstos fueron más activos que bajo otros tratamientos. Además, la curva de selectividad obtenida mostró una tendencia decreciente con el incremento de la temperatura, tal como ocurrió con nuestros catalizadores en polvo. Por el contrario, cuando los mismos catalizadores no fueron pretratados, estos resultaron menos activos y la curva de selectividad presentó un máximo, tal como en el caso de nuestros catalizadores monolíticos.

Si bien en este trabajo todos los catalizadores fueron pretratados en forma similar con una mezcla O₂/He, a 200 °C, el efecto no fue el mismo en los catalizadores en polvo que para

los monolíticos. Posiblemente debido a las limitaciones de transferencia de masa que existen en los cubrimientos catalíticos.

Más allá que la temperatura a la cual se alcanza la máxima conversión de CO fue superior en los catalizadores monolíticos que en polvos, los primeros poseen mayor selectividad y pueden operar eficientemente en un amplio rango de temperatura. En este sentido, Arzamendi y colaboradores [36] propusieron que la selectividad está dominada por las energías de activación de las reacciones de oxidación de CO e H₂. Por lo tanto el comportamiento diferente que se observó en los monolitos podría deberse a que los mismos están influenciados por limitaciones de transferencia de masa que pueden alterar los valores de energía de activación para dichas reacciones. A temperaturas mayores que 200 °C las selectividades son similares en todos los catalizadores monolíticos, sugiriendo nuevamente la presencia de limitaciones difusivas.

Estudio de la estabilidad en el tiempo

Debido a que el catalizador M4 resultó el catalizador más activo dentro del grupo de monolitos estudiados, el mismo fue seleccionado para llevar a cabo el experimento de estabilidad en el tiempo bajo las mismas condiciones de reacción y a 240 °C (temperatura de máxima conversión)

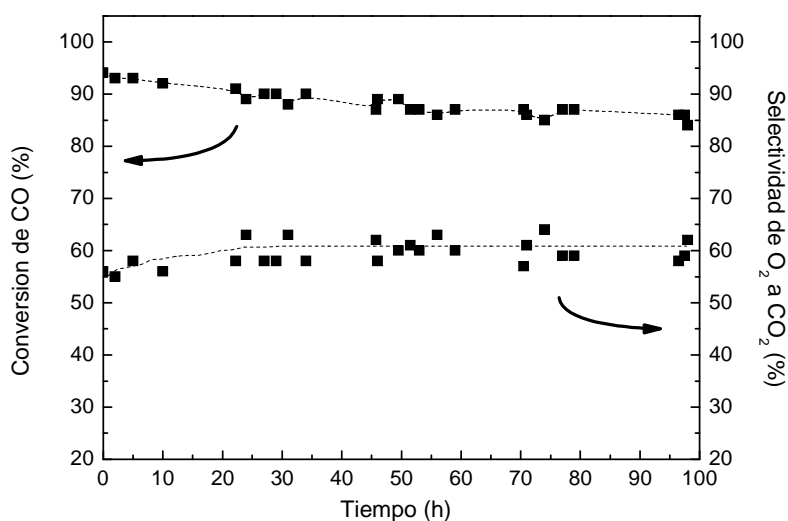


Figura 14. Test de estabilidad en el tiempo de catalizador M4 a 240 °C. Condiciones de reacción: 1 % CO, 1 % O₂, 40 % H₂, He. W/F=2.1 mg·cm⁻³·min.

En la Figura 14 se observa que luego de 100 horas de reacción, la conversión de CO mostró una leve disminución, de 95 a 85 %. Mientras que por el contrario, la selectividad reveló un ligero incremento al pasar de 55 a 60 %.

Esta temperatura de reacción relativamente elevada no debe ser considerada como una desventaja, ya que, a pesar que las celdas de combustible operan entre 80-150 °C, por lo general el efluente del reformador o del reactor de WGS se encuentran entre 200 – 250°C [37], por lo cual, esta corriente de salida puede alimentar directamente al reactor de oxidación preferencial sin modificar la temperatura.

3.2.3 Caracterización Fisicoquímica

Dentro del grupo de catalizadores monolíticos preparados se seleccionaron los catalizadores M3 y M4 para ser caracterizados. Ambos fueron elegidos debido a que resultaron los más activos del grupo y presentaron una carga de cobalto similar.

3.2.3.1. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

Con el fin de estudiar la homogeneidad y la morfología del cubrimiento catalítico sobre el monolito de cordierita, se analizaron mediante microscopía electrónica algunos sectores de las paredes de los catalizadores M3 y M4

En las Figuras 15 A y B se muestran las micrografías correspondientes a los monolitos M3 y M4, respectivamente. La parte izquierda de ambas muestra una vista longitudinal del cubrimiento catalítico sobre la pared de cordierita, mientras que las figuras de la derecha muestran un corte transversal del monolito, donde se distingue tanto a la cordierita como a la capa de catalizador.

Puede observarse en la Figura 15 A que el cubrimiento que fue realizado con ZrO₂ disperso en ácido acético dio como resultado una capa homogénea, mientras que cuando se utilizó Nyacol para formar la capa de ZrO₂, se observó una estructura constituida por principalmente por grietas y escamas.

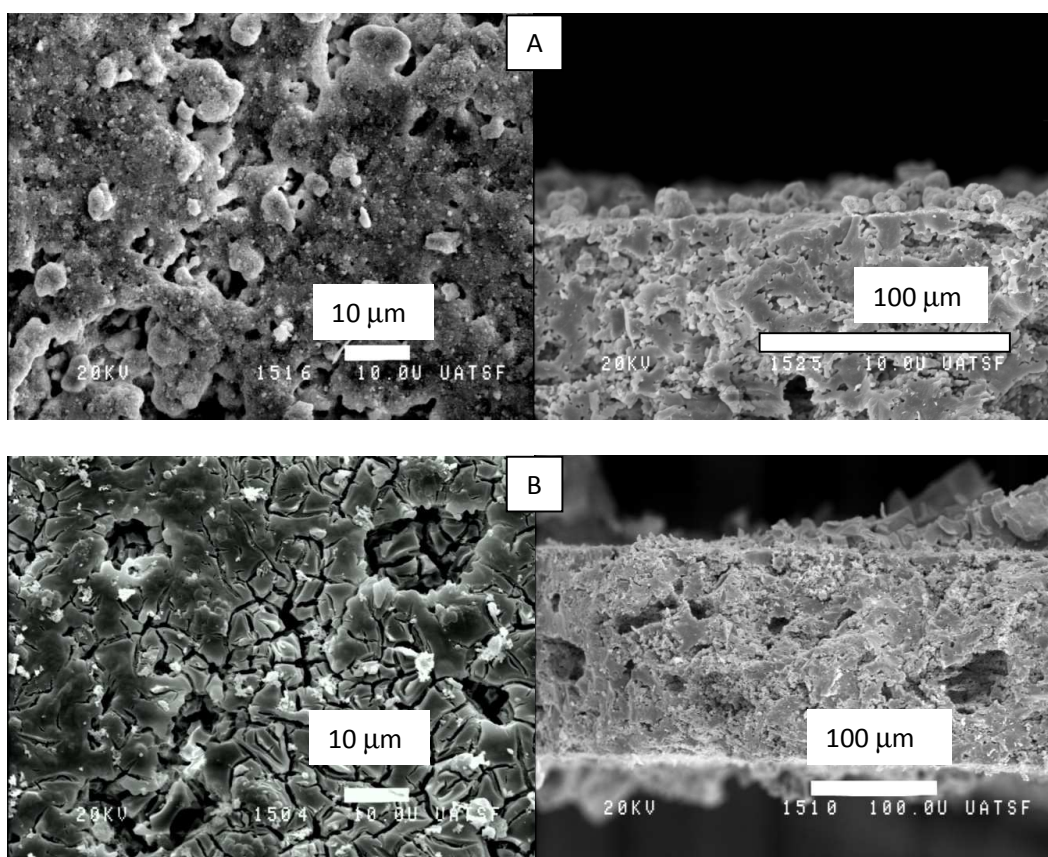


Figura 15. Micrografía de los monolitos recubiertos. (A) M3. (B) M4.

Izquierda: vista general del cubrimiento catalítico sobre la pared del canal del monolito. Derecha: vista de corte transversal de la pared.

La magnificación de la Figura 15 B indica que cuando se utiliza Nyacol, la capa de ZrO₂ formada contiene regiones con grietas superficiales interconectadas y con formaciones tipo escamas. Este arreglo superficial es debido a la combinación de diferentes fenómenos involucrados durante el proceso de secado y calcinación, tales como la eliminación de solventes, la contracción de partículas de ZrO₂ hidratadas o la combustión de los estabilizadores presentes en la suspensión [38]. Los autores observaron que luego de la calcinación a 500 °C, el color del cubrimiento fue negro, pero luego cambió a blanco al incrementar la temperatura de calcinación a 700 °C, indicando que para quitar compuestos carbonosos residuales es necesario calcinar por encima de 700 °C. La

eliminación del solvente involucra una combinación de procesos de transferencia de masa y calor, lo que junto a la contracción de las partículas de circonia da lugar a este tipo de estructura. En la suspensión coloidal Nyacol, una fracción importante de las partículas se encuentra bajo la forma de Zr(OH)_x [38].

Este tipo de estructura podría ser una de las razones del mayor desprendimiento experimentado por parte de los materiales durante el test en el equipo de ultrasonido.

Por otro lado, la Figura 15 A muestra que la utilización de ZrO₂ monoclinica de área superficial baja da como resultado un cubrimiento más homogéneo y compacto, donde no se observan grietas ni escamas. Por el contrario, el uso de Nyacol como fuente de ZrO₂ produce una estructura más abierta, que a pesar de conducir a una estabilidad mecánica más baja, da lugar a procesos de transferencia de masa más rápidos, lo que resulta en una mayor velocidad de reacción que en el caso del catalizador M3.

3.2.3.2 Análisis por Energía Dispersiva de Rayos (EDX)

Este análisis fue realizado en los monolitos M3 y M4 y su objetivo fue el estudio del contenido químico en las paredes de la cordierita, fundamentalmente de cobalto. Para ello se cortó una porción del catalizador monolítico, la cual abarcaba parte de tres canales, y en cada uno de ellos se determinó la composición química.

La Figura 16 muestra en su parte superior un esquema correspondiente a la región del monolito analizado, donde las zonas demarcadas con líneas de punto indican el lugar en que se realizó el análisis químico, en ambos catalizadores.

El contenido de cobalto determinado en cada región se expresa en la Tabla 4.

Tabla 4. Contenido de cobalto (% P/P) en los catalizadores M3 y M4 obtenido por EDX y por diferencia de pesada

Catalizador	Región 1	Región 2	Región 3	Co
M3	1.44	1.58	1.25	1.44
M4	2.42	2.05	2.09	2.55

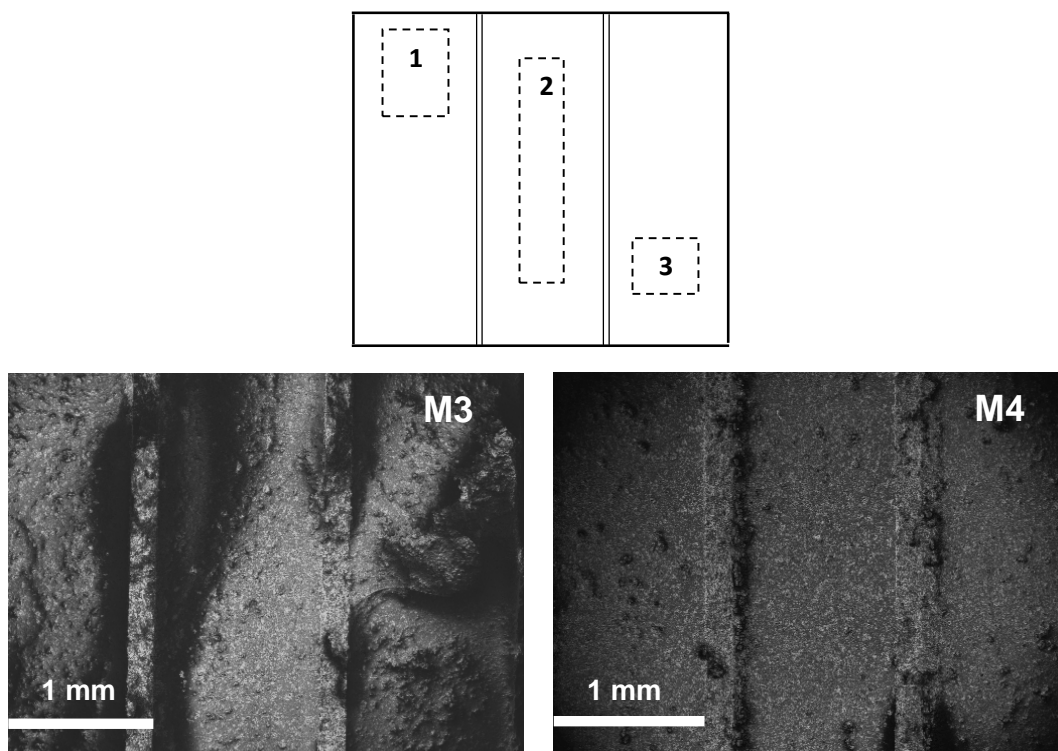


Figura 16. Micrografías de paredes de canales de monolitos M3 y M4.

La última columna de la tabla contiene los valores de Co (% P/P) previamente determinados en los monolitos M3 y M4, los cuales a fin de poder compararlos con los obtenidos por EDX, fueron calculados por diferencia de pesada, teniendo en cuenta también la masa de la cordierita.

Puede observarse que existe una gran coincidencia entre los valores de carga de cobalto determinados por EDX y obtenido por diferencia de pesada, lo que demuestra que la carga de cobalto se encuentra homogéneamente distribuida en el cubrimiento de los monolitos.

3.2.3.3 Difracción de Rayos X

La Figura 17 exhibe los difractogramas correspondientes a los monolitos M3 y M4, junto a los patrones de difracción de la circonia comercial en polvo.

En el caso de los monolitos M3 y M4 los picos asociados a la circonia monoclinica son claramente observados, como así también los de la cordierita. Sin embargo, las señales asociadas al óxido de cobalto son muy débiles y no tan notables como en el caso de los polvos.

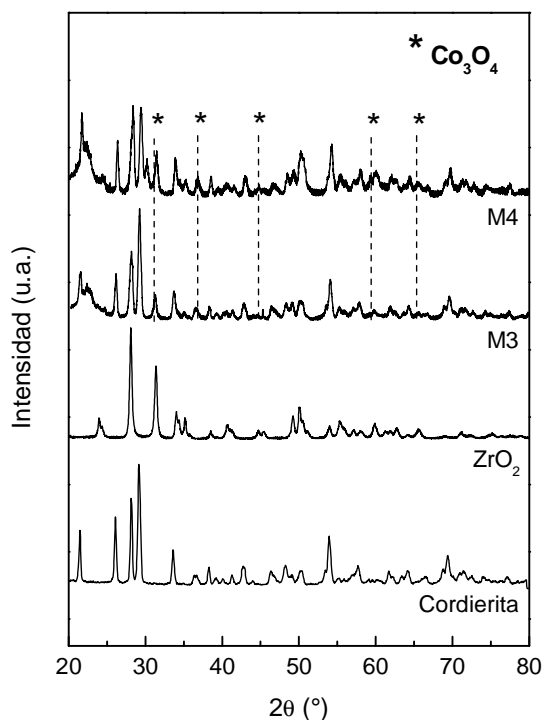


Figura 17. Difracción de rayos X de catalizadores monolíticos M3 y M4, ZrO₂ y cordierita.

3.2.3.4 Reducción a Temperatura Programada

Los experimentos fueron realizados de manera de determinar reducibilidad de las muestras. Para ello se tomó una porción interna del catalizador monolítico, la cual fue molida y pulverizada. De esta muestra se tomaron 100 mg y el experimento se llevó a cabo de forma similar a la de los catalizadores en polvo. Los resultados son presentados en la Figura 18, donde se muestran los perfiles de reducción de los monolitos M3 y M4, junto al del polvo Co10Z.

En los catalizadores monolíticos, el contenido de cobalto es de 10 % P/P, en el cubrimiento catalítico, es decir, sin tener en cuenta a la masa del soporte de cordierita. Sin embargo, para llevar a cabo este estudio se utilizaron 100 mg de monolito molido, por lo cual la cantidad de cobalto presente en la misma es menor al 10 %, y por lo tanto el consumo de hidrógeno registrado es menor comparado con los 100 mg del catalizador en polvo, tal como se muestra en la Figura 18.

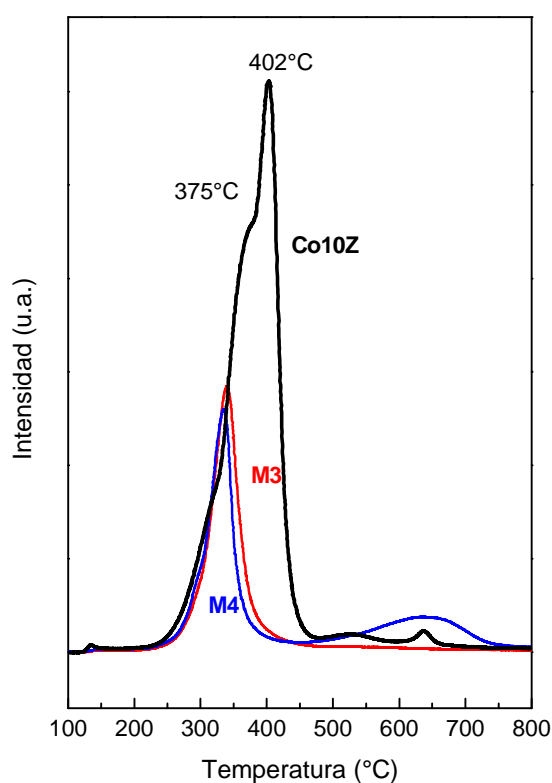


Figura 18. Reducción a temperatura programada M3 y M4. Comparación con catalizador Co10Z.

Para todas las muestras, la relación molar H₂/Co resultó aproximadamente 1.3, indicando la presencia de la especie Co₃O₄, la cual es totalmente reducida en las condiciones de estos experimentos. Como se mencionó anteriormente, la reducción de Co₃O₄ ha sido ampliamente estudiada, y esta consiste básicamente de dos etapas de reducción. La primera corresponde a la reducción de Co³⁺/Co²⁺, y la segunda de Co²⁺/Co⁰. El perfil de

reducción del polvo Co10Z muestra un pico esbelto, con máximo a 402 °C y un hombro a 375 °C, los cuales indican las dos etapas de reducción. En el caso de los monolitos, los picos de reducción de estas especies están solapados en un único pico centrado a 340 °C. En el catalizador Co10Z se observa además un pequeño pico a 650°C y que es más evidente en el monolito M4. Este pico probablemente corresponde a la formación de una fase “circonato de cobalto” que, aunque no fue vista por difracción de rayos X, se trataría de una fase muy difícil de reducir [39].

Los resultados obtenidos con esta técnica muestran que el óxido de cobalto se reduce a una temperatura algo menor cuando se encuentra en catalizadores monolíticos que en polvo. Este efecto es probablemente debido a una mejor distribución de flujo y/o a una mejor accesibilidad de las partículas de óxido de cobalto presente en los monolitos revestidos. Wahlberg y colaboradores [40] observaron un efecto similar para los catalizadores de Cu y lo atribuyeron a una mayor dispersión en los catalizadores monolíticos. Sin embargo, este efecto no tiene consecuencias importantes en la actividad catalítica para la oxidación de CO, que está dominada principalmente por la carga Co y del tipo de óxido de circonio utilizada.

3.2.3.5 Espectroscopia Laser Raman

En la Figura 19 se muestran los espectros Laser Raman correspondientes a los monolitos M3 y M4, junto a los de la cordierita y de ZrO₂.

Las señales asociadas a la espinela Co₃O₄ a 680, 615, 525, 475 y 195 cm⁻¹ son visualizadas en los espectros correspondientes a los monolitos M3 y M4.

Por otro lado, aunque en el catalizador M3 las bandas correspondientes a la circonia monoclinica fueron claramente identificadas, en el catalizador M4 que fue preparado a partir de circonia Nyacol, sólo aparecen señales correspondientes a la espinela Co₃O₄, mientras que las señales asociadas a ZrO₂ no fueron observadas.

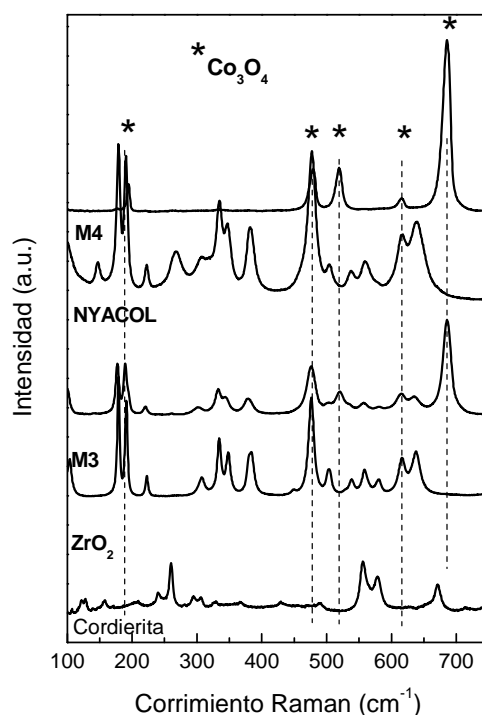


Figura 19. Espectros Laser Raman de catalizadores M3 y M4, cordierita y ZrO₂.

3.2.3.6 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Los catalizadores estructurados M3 y M4 fueron analizados mediante XPS. Al igual que con los catalizadores en polvo, para las mediciones se utilizó un ánodo de Al ($h\nu=1486.6$ eV) y se analizaron las regiones Co 2p, Zr 3d y O 1s, tomando siempre como referencia la energía de enlace de C 1s (284.6 eV). En la Figura 20 se muestran los espectros correspondientes a las regiones Co 2p, O 1s y Zr 3d, y en la Tabla 5 se presentan las energías de enlace medidas.

Los espectros correspondientes a la región de Co 2p puede observarse en la Figura 20 A. Cada uno de éstos consta de un acoplamiento spin-orbital Co 2p_{3/2}-Co 2p_{1/2}, cuyas energías de enlace alrededor de 780 y 795 eV, son indicativas de la presencia de especies Co²⁺ o Co³⁺. Para estimar cuál era la especie más abundante, se calculó la relación de intensidades entre el pico satélite y el pico Co 2p_{3/2}. En ambos catalizadores este valor se encontró alrededor de 0.25, muy cercano al hallado para la especie Co₃O₄ [25].

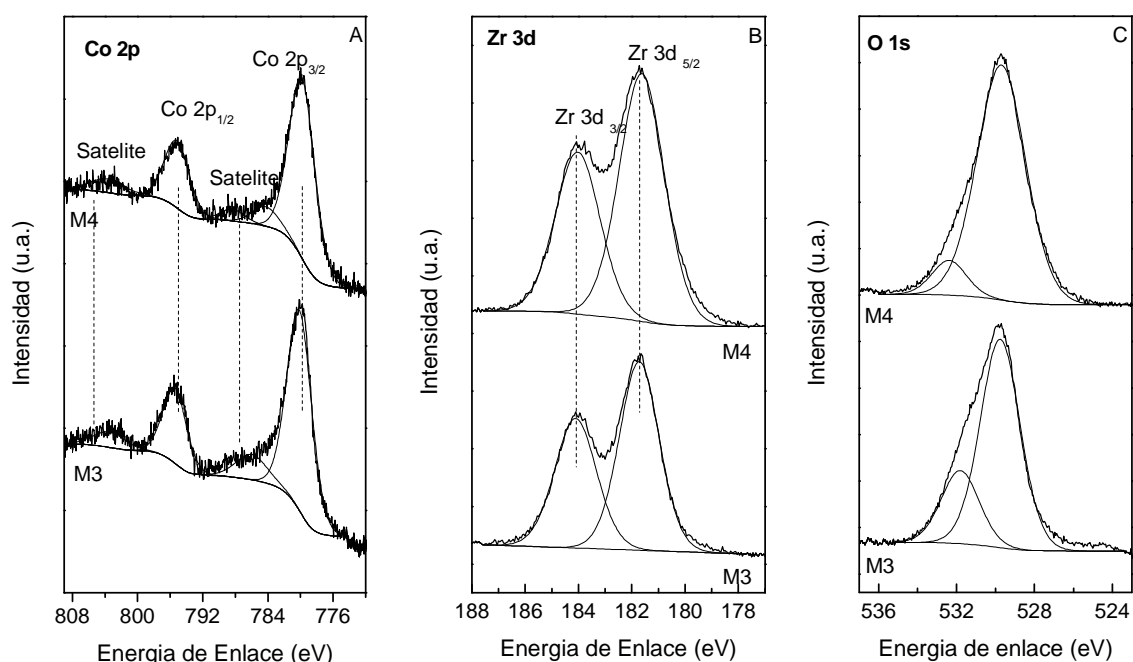


Figura 20. XPS en la región (A) Co 2p, (B) Zr 3d, (C) O 1s. Espectros XPS de monolitos M3 y M4.

En la Figura 20 B se muestran los espectros correspondientes a la región Zr 3d obtenidos para los dos monolitos. El espectro del monolito M3 consta de un acoplamiento spin-orbital Zr 3d_{3/2}- Zr 3d_{5/2}, cuyas energías enlace se encuentran a 181.7 y 184.1 eV, respectivamente. En el monolito M4 se hallaron valores similares. Además en ambos casos se halló una diferencia de 2.3 eV entre estos dos picos, lo cual indicó que el Zr se encontraba como ZrO₂ [26,27].

Tabla 5. Resultados XPS monolitos

Monolito	Energía de Enlace (ancho a altura media) eV							
	Co 2p _{3/2}	satélite	Co 2p _{1/2}	Satélite	Zr 3d _{5/2}	Zr 3d _{3/2}	O 1s (I)	O 1s (II)
M3	780.2 (3.5)	788.0 (4.0)	795.8 (3.5)	803.8 (3.5)	181.7 (1.8)	184.1 (1.8)	531.8 (2.3)	529.8 (2.4)
M4	780.8 (3.6)	788.7 (5.0)	796.2 (3.8)	802.7 (4.0)	181.6 (2.0)	184.0 (2.0)	532.4 (2.1)	529.4 (2.9)

El espectro O 1s obtenido para los monolitos M3 se presenta en la Figura 20 C. El mismo consta de una señal asimétrica, levemente ensanchada hacia la zona de mayor energía de

enlace. La señal obtenida se compuso con un pico principal a 529.8 eV asignado a los óxidos de circonio (ZrO₂) y de cobalto (Co₃O₄). El otro, menos intenso a 531.8 eV, fue asignado a oxígeno proveniente de oxhidrilos, o agua superficialmente adsorbida [28,30]. En el espectro correspondiente al monolito M4 se observaron características similares al anterior.

Las señales de XPS pertenecientes a los elementos constituyentes del monolito (Mg 2p, Si 2p y Al 2p) resultaron muy poco intensas debido a que en la superficie solo se detectó la capa de catalizador.

3.3 Conclusiones

Los catalizadores Co/ZrO₂ en polvo, preparados por un método relativamente sencillo proporcionaron resultados catalíticos muy satisfactorios en las reacciones de COTOx y COPrOx.

En general, el aumento del contenido de cobalto incrementó la conversión de CO. Si bien el catalizador Co30Z alcanzó la máxima conversión de CO (96 %) a 200 °C, también mostró la menor selectividad en el grupo de catalizadores estudiados. Por otro lado los catalizadores con 10, 15 y 20 % (P/P) de Co mostraron curvas de conversión de CO muy similares, con máximos de conversión de 90, 92 y 94 % respectivamente, también a 200 °C.

Las distintas técnicas de caracterización determinaron que la espinela Co₃O₄ es la especie activa para estas reacciones. Este óxido está compuesto por dos átomos de Co(3+) en coordinación octaédrica, y un átomo de Co(2+) en coordinación tetraédrica. Aunque estas especies fueron evidenciadas por espectroscopia UV-Vis con Reflectancia difusa, también se sugirió la presencia de Co(2+) en coordinación octaédrica, lo cual indicaría que la espinela no se encontraba totalmente desarrollada. En la espinela Co₃O₄, el Co(3+) constituiría el sitio preferencial para la adsorción del CO.

A pesar de la atmósfera altamente reductora producto del exceso de H₂ en la corriente de alimentación, la especie Co₃O₄ no mostró signos de reducción en el intervalo de reacción

ensayado. Esta evidencia fue determinada con los experimentos de espectroscopia Laser Raman in situ, los cuales concuerdan también con los resultados de Reducción a Temperatura Programada.

El hecho de haber obtenido resultados satisfactorios en las evaluaciones catalíticas llevadas a cabo con los catalizadores en polvo alentó a continuar con la preparación y estudio de catalizadores estructurados Co/ZrO₂. En este sentido, se ensayaron y optimizaron los métodos de preparación para lograr un catalizador estructurado apropiado para la reacción de oxidación preferencial de CO.

Dentro de los monolitos estudiados en este trabajo, aquel preparado con Nyacol como fuente de ZrO₂ (M4) mostró la mayor actividad para la reacción de COPrOx, alcanzando 95 % de conversión de CO y 60 % de selectividad a 230 °C. En el caso del catalizador monolítico preparado con el polvo de ZrO₂ comercial, se obtuvo 80% de conversión de CO y 45% de selectividad a 250° C (M3). El mejor comportamiento del catalizador M4 podría atribuirse a la estructura más abierta de la capa de ZrO₂, que favorece el proceso de difusión de los reactivos hacia los sitios activos. Sin embargo, este catalizador presentó una estabilidad mecánica algo menor debido a la generación de grietas superficiales interconectadas, con formaciones tipo escamas.

Afortunadamente, la utilización de Nyacol como fuente de circonia no alteró la naturaleza de las especies de cobalto presentes en los catalizadores monolíticos. Más aún, el catalizador M4 resultó muy estable, con una leve disminución de la conversión de CO y un aumento de la selectividad luego de 100 horas de reacción.

Los resultados obtenidos y las conclusiones alcanzadas han sido presentados en diversos congresos nacionales e internacionales y publicados en los siguientes trabajos:

- 1) *“Co/ZrO₂ catalysts coated on cordierite monoliths for CO preferential oxidation”*
Leticia E. Gómez, Inés S. Tiscornia, Alicia V. Boix, Eduardo E. Miró. Applied Catalysis A: General 401 (2011) 124-133.

- 2) “Co/ZrO₂, Co/CeO₂ y MnCoCe structured catalysts for COPrOx” Leticia E. Gómez, Alicia V. Boix, Eduardo E. Miró. *Catalysis Today*, 216 (2013) 246-253

3.4 Referencias

- [1] C.X. Wang, L. Zhang, Y. Liu, *Appl. Catal. B: Environmental* 136-137 (2013) 48-55.
- [2] D.I. Potemkin, E.Y. Filatov, A.V. Zadesenets, P.V. Snytnikov, Y.V. Shubin, V.A. Sobyenin, *Chem. Eng. J.* 207-208 (2012) 683-689.
- [3] J. Yan, J. Ma, P. Cao, P. Li, *Catal. Lett.* 93 (2004) 55-60.
- [4] G. Marbán, I. López, T. Valdés-Solís, A.B. Fuertes, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 6687-6695.
- [5] Y. Chen, D. Liu, L. Yang, M. Meng, J. Zhang, L. Zheng, S. Chu, T. Hu, *Chem. Eng. J.* 234 (2013) 88-98.
- [6] D. Li, X. Liu, Q. Zhang, Y. Wang, H. Wan, *Catal. Lett.* 127 (2009) 377-385.
- [7] M.M. Yung, Z. Zhao, M.P. Woods, U.S. Ozkan, *J. Molec. Catal. A: Chemical* 279 (2008) 1-9.
- [8] Z. Zhao, M.M. Yung, U.S. Ozkan, *Catal. Comm.* 9 (2008) 1465-1471.
- [9] M.M. Yung, E.M. Holmgreen, U.S. Ozkan, *Catal. Lett.* 118 (2007) 180-186.
- [10] Z. Zhao, X. Lin, R. Jin, Y. Dai, G. Wang, *Catal. Comm.* 12 (2011) 1448-1451.
- [11] F. Wyrwalski, J.F. Lamonier, S. Siffert, L. Gengembre, A. Aboukais, *Catal. Today* 119 (2007) 332-337.
- [12] L.F. Liotta, G. Pantaleo, A. Macaluso, G. Di Carlo, G. Deganello, *Appl. Catal. A: General* 245 (2003) 167-177.
- [13] L. Shi, J. Chen, K. Fang, Y. Sun, *Natural Gas Conversion VIII*, 97-102.
- [14] L.K. Noda, N.S. Gonçalves, S.M. de Borba, J.A. Silveira, *Vibrational Spectroscopy* 44 (2007) 101-107.
- [15] C.W. Tang, C.B. Wang, S.H. Chien, *Thermochim. Acta* 473 (2008) 68-73.
- [16] A. Alvarez, S. Ivanova, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Appl. Catal. A: General* 431-432 (2012) 9-17.

- [17] Y. Brik, M. Kacimi, M. Ziyad, F. Bozon-Verduraz, *J. Catal.* 211 (2) (2001) 470-481.
- [18] F.E. Trigueiro, C.M. Ferreira, J.-C. Volta, W.A. Gonzales, P.G. Pries de Oliveria, *Catal. Today* 118 (2006) 425-432.
- [19] J.Y. Yan, M.C. Kung, W.M.H. Sachtler, H.H. Kung, *J. Catal.* 172 (1997) 178-186.
- [20] H. Hagelin-Weaver, G. Hoflund, D. Minahan, G. Salaita, *Appl. Surf. Sci.* 235 (2004) 420-448.
- [21] C. Hu, S. Xing, J. Qu, H. He, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 5978-5983.
- [22] J.G. Kim, D.L. Pugmire, D. Battaglia, M.A. Langell, *Appl. Surf. Sci.* 165 (2000) 70-84.
- [23] T.J. Chuang, C.R. Brundle, D.W. Rice, *Surf. Sci.* 59 (1976) 413-429.
- [24] D. Pietrogiacomini, S. Tuti, M.C. Campa, V. Indovina, *Appl. Catal. B: Environmental* 28 (2000) 43-54.
- [25] M. Álvarez, T. López, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, M.I. Domínguez, M. Montes, P. Quintana, D.H. Aguilar, R.D. González, *Appl. Catal. B: Environmental* 73 (2007) 34-41.
- [26] K. Ebitani, H. Konno, T. Tanaka, H. Hattori, *J. of Catal.* 135 (1992) 60-67.
- [27] B. Mirkelamoglu, U.S. Ozkan, *Appl. Catal. B: Environmental* 96 (2010) 421-433.
- [28] S. Petitto, E. M. Marsh, G. A. Carson, M. A. Langel, *J. Molec. Catal. A: Chemical* 281 (2008) 49-58.
- [29] Z. Zsoldos, L. Guzzi, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9393-9400.
- [30] J.M. Mariot, S. Harel, C.F. Hague, *Appl. Surf. Sci.* 65-66 (1993) 337-341.
- [31] J. Jansson, A.E.C. Palmqvist, E. Fridell, M. Skoglundh, L. Österlund, P. Thormählen, V. Langer, *Journal of Catalysis* 211 (2002) 387-397.
- [32] C.B. Wang, C.W. Tang, H.C. Tsai, M.C. Kuo, S.H. Chien, *Catal. Lett.* 107 (2006) 31-37.
- [33] S. Yasaki, Y. Yoshino, K. Ihara, K. Ohkubo, US Patent 5,208,206 (1993).
- [34] A. Firsova, T. Khomenko, O. Sil'chenkova, V. Korchak, *Kinet. Catal.* 51 (2010) 299-311.
- [35] K. Sirichaiprasert, A. Luengnaruemitchai, S. Pongstabodee, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 915-926.
- [36] G. Arzamendi, I. Uriz, P.M. Diéguez, O.H. Laguna, W.Y. Hernández, A. Álvarez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, L.M. Gandía, *Chem. Eng. J.* 167 (2011) 588-596.

- [37] D.H. Kim, M.S. Lim, *Appl. Catal. A: Gen.* 224 (2002) 27–38
- [38] E. Banús, V. Milt, E.E. Miró, M.A. Ulla, *Appl. Catal. A: Gen.* 362 (1–2) (2009) 129–138.
- [39] D. Enache, M. Roy-Aubergier, R. Revel, *Appl. Catal. A: Gen.* 268 (2004) 51–60.
- [39] A. Wahlberg, L.J. Pettersson, K. Bruce, M. Andersson, K. Jansson, *App. Catal. B: Environmental* 23 (1999) 271–281.

CAPÍTULO IV. CATALIZADORES Co/CeO₂

Catalizadores en polvo y estructurados

Preparación

Evaluación Catalítica

Caracterización Físicoquímica

4. Catalizadores Co/CeO₂

Cuando se soporta cobalto sobre CeO₂ se genera un sistema catalítico muy activo para la reacción de COPrOx, donde la especie Co³⁺, que interviene activamente en el proceso de oxidación del CO, es permanentemente reoxidada por los átomos de oxígeno provisto por el CeO₂ [1].

La ceria o CeO₂ es uno de los óxidos reducibles más utilizados actualmente en reacciones de oxidación debido a su capacidad para almacenar y suministrar oxígeno de forma muy efectiva a los centros activos. De esta forma actúa como un transportador de oxígeno, cuya movilidad se ve favorecida por la facilidad de alternar entre los dos estados de oxidación Ce³⁺/Ce⁴⁺ a nivel superficial. El comportamiento redox puede mejorar cuando el óxido de cerio es dopado con otros cationes con diferente tamaño de radio iónico y/o carga, lo que puede favorecer la movilidad de oxígeno mediante la formación de defectos en la estructura tipo fluorita del óxido de cerio [2-6]. Esta capacidad es mucho mayor que la de otros óxidos como SiO₂, Al₂O₃, MgO y ZrO₂.

En este capítulo se compararon catalizadores Co/CeO₂ preparados por co-precipitación y por impregnación húmeda. Estos catalizadores resultaron más activos que los Co/ZrO₂ en la reacción de COPrOx, para la misma carga de cobalto.

Aprovechando las ventajas que ofrecen los catalizadores estructurados frente a los polvos en cuanto a las operaciones a mayores escalas, se prepararon catalizadores Co/CeO₂ sobre monolitos de cordierita. En la bibliografía reciente existen pocos catalizadores monolíticos basados en cerio y destinados a la reacción de COPrOx [7-8], aunque se han hallado algunos sistemas que contienen CoOx-CeO₂ pero para su utilización en la oxidación de CO y CH₄ [9] y en la eliminación compuestos orgánicos volátiles (VOCs) [10].

Más allá que en este estudio los catalizadores estructurados Co/CeO₂ fueron preparados utilizando diferentes fuentes de CeO₂, los mismos mostraron un comportamiento catalítico similar, con conversiones máximas a temperaturas algo superiores a las alcanzadas por los catalizadores en polvo.

Mediante las técnicas de caracterización tradicionales como la Difracción de Rayos X y Reducción a Temperatura Programada se realizó el estudio de las diferentes especies presentes en los catalizadores.

Asimismo se utilizaron técnicas espectroscópicas como Laser Raman en condiciones “operando” y Fotelectrónica de Rayos X (XPS) para estudiar la superficie de los catalizadores. La morfología del cubrimiento de los catalizadores estructurados fue analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM).

4.1 Catalizadores en polvo

4.1.1 Preparación de catalizadores

Para los catalizadores Co/CeO₂ se analizaron dos métodos de preparación; impregnación húmeda y co-precipitación.

Impregnación húmeda.

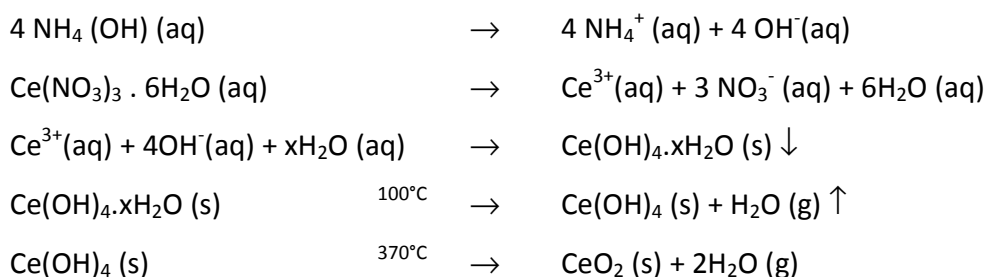
Síntesis de ceria

Para la síntesis de estos catalizadores, en primer lugar se obtuvo el soporte de CeO₂. El mismo se preparó mediante la precipitación de nitrato de cerio con hidróxido de amonio, donde se calculó la cantidad de NH₄(OH) necesario para precipitar completamente las especies de Ce³⁺. Se prepararon tres gramos de ceria y se trabajó a un pH=10.

Para llevar a cabo la preparación se procedió de la siguiente manera: se colocaron 100 ml de la solución de nitrato de cerio [Ce(NO₃)₃·6H₂O, Aldrich 99,9%], ~ 0,2 M, en un erlenmeyer sobre un plato con agitación magnética. Gradualmente se fueron adicionando 250 ml de una solución ~ 0,2 M de hidróxido de amonio y luego se mantuvo el sistema en agitación durante dos horas. Una vez finalizado este período de tiempo, se procedió a separar el preparado mediante la operación de filtración al vacío. Posteriormente, el precipitado obtenido se lavó con abundante agua desionizada con el fin de eliminar iones originariamente presentes en las sales. El precipitado formado se secó en estufa a 110 °C

durante toda la noche. Por último, el sólido fue calcinado en mufla a 370 °C, durante cinco horas, utilizando una rampa de calentamiento de 2°C·min⁻¹.

El mecanismo propuesto para la formación del CeO₂ es el siguiente [11]:



Una vez sintetizado el CeO₂, el catalizador Co/CeO₂ se preparó por impregnación con nitrato de cobalto [Co(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich 99,9 %].

Para llevar a cabo la preparación se colocaron 3 gramos de CeO₂ en un vaso de precipitados y se le agregaron 25 ml de una solución de Cobalto con la cantidad necesaria de sal para luego obtener un catalizador con 10 % (P/P) de Co. La mezcla permaneció bajo agitación magnética durante 4 horas. Luego de este período de tiempo, se evaporó hasta adquirir una consistencia pastosa.

Este sistema se secó en estufa toda la noche y luego se calcinó en flujo de aire a 500 °C durante 4 horas con el fin de eliminar los iones (principalmente nitratos) que estaban presentes en las sales precursoras. El catalizador preparado fue denominado Co10Ce(IH).

Co-Precipitación.

En esta preparación se precipitaron en forma simultánea los óxidos de cerio y cobalto. Para esta síntesis se utilizaron nitrato de cerio y cobalto, los cuales también fueron precipitados con hidróxido de amonio. En primer lugar se prepararon las soluciones de nitrato de cobalto y de cerio, y se colocaron en un erlenmeyer bajo agitación magnética. Luego se calentó la mezcla hasta 80 °C, y se agregó el hidróxido de amonio gota a gota y se mantuvo este sistema bajo agitación durante una hora. Se enfrió y el sólido se separó por

filtración al vacío. El precipitado se secó en estufa a 110 °C durante toda la noche y luego se calcinó en flujo de aire a 450 °C durante 4 horas.

Por el método de co-precipitación se prepararon dos catalizadores con concentraciones de cobalto de 1 % y 10 % (P/P), los cuales fueron denominados Co1Ce(CP) y Co10Ce(CP), respectivamente.

4.1.2 Evaluación Catalítica

Los polvos preparados se evaluaron en la reacción de COPrOx. Las condiciones de reacción utilizadas fueron las siguientes: 1% CO, 1% O₂, 40% H₂ y balance en He, empleando 95 cm³·min⁻¹ de caudal total. La relación de *masa de catalizador/caudal* total fue 2.1 mg·cm⁻³·min. Previo a la evaluación, los catalizadores fueron tratados en una corriente de O₂(20%)/He, a 200 °C, durante 30 minutos para eliminar las impurezas adsorbidas que podrían contener los sólidos.

En la Figura 1A se muestran las curvas de conversión de CO en función de la temperatura. Puede observarse que el catalizador preparado por co-precipitación, con una carga de 10 % de Co fue el más activo de los tres. Este alcanzó 100 % de conversión de CO a 160 °C. El catalizador preparado por impregnación húmeda y con la misma carga de cobalto logró convertir casi completamente al CO (99 %), pero a 175 °C, una temperatura algo superior que el preparado por co-precipitación. Por último, el catalizador con menor contenido de cobalto (1% P/P) y preparado por co-precipitación fue el menos activo de los tres. La máxima conversión conseguida fue de 90 % a 275 °C, una temperatura mucho mayor a la de los otros dos catalizadores.

En la Figura 1B, las curvas de selectividad mostraron una tendencia decreciente con la temperatura. En los tres casos, la selectividad a temperaturas bajas (40-120 °C) resultó 100 %, mientras que para la máxima conversión de CO a 160 °C se alcanzó una selectividad próxima al 75 % en los catalizadores 10 % de Co.

Varios autores estudiaron formulaciones similares para la reacción de COPrOx. Wood et al. [1]. obtuvieron resultados similares para catalizadores Co/CeO₂ (10 % P/P Co)

preparados por impregnación húmeda, alcanzando 100 % de conversión de CO a 175 °C. En tanto que Gawade et al. [12] obtuvieron conversión de CO casi completa a la misma temperatura con catalizadores Co/CeO₂ preparados por precipitación.

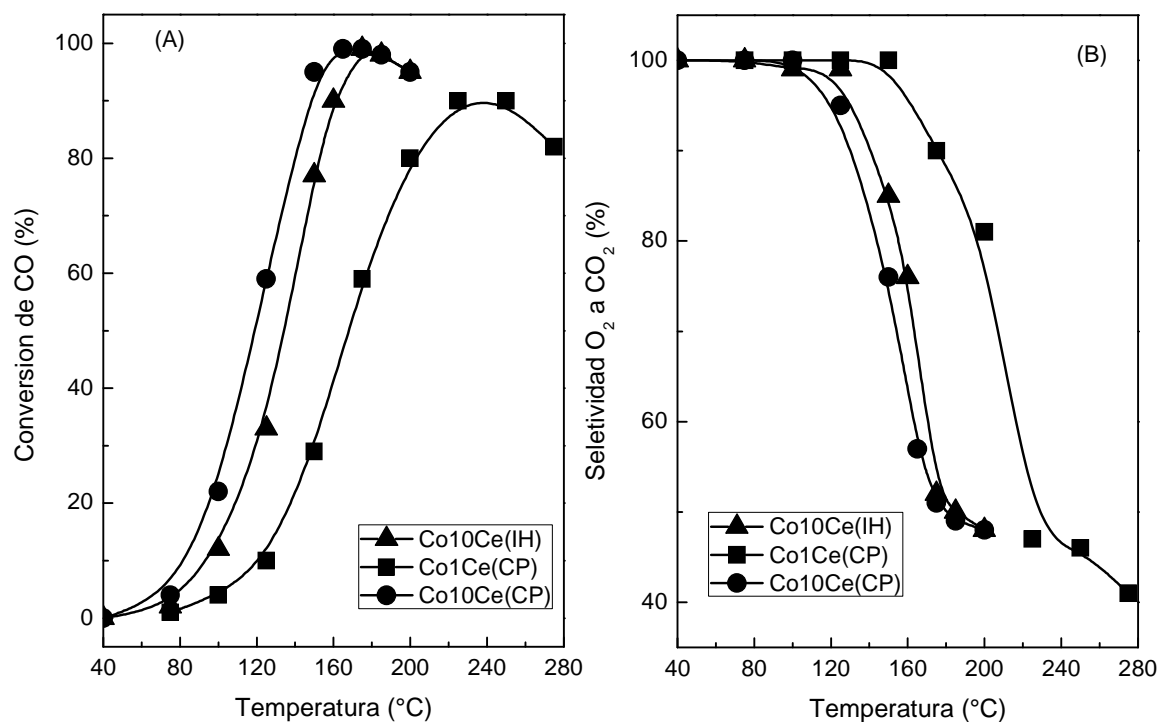


Figura 1. Evaluación Catalítica. A: Conversión de CO, B: Selectividad CO a CO₂. Condiciones de reacción: 1% CO, 1% O₂, 40% H₂, He. W/F: 2.1 mg cm⁻³ min.

Guo et al. [13] estudiaron catalizadores Co/CeO₂ preparados por co-precipitación, con distintas cargas de cobalto. Ellos reportaron 100 % de conversión de CO a 175 °C con un catalizador con 20 % de Co. Asimismo, otros autores estudiaron catalizadores CoO_x-CeO₂ soportado sobre carbón activado, obteniendo conversión total de CO entre 125-175 °C [14].

4.1.3 Caracterización Físicoquímica

4.1.3.1 Difracción de Rayos X

El CeO₂ cristaliza en una estructura tipo fluorita (Figura 2). Esta tiene una celda unidad cúbica centrada en las caras (f.c.c.) con un grupo espacial *Fm3m* ($a=5.41134 \text{ \AA}$, JCPDS 34-394) [15].

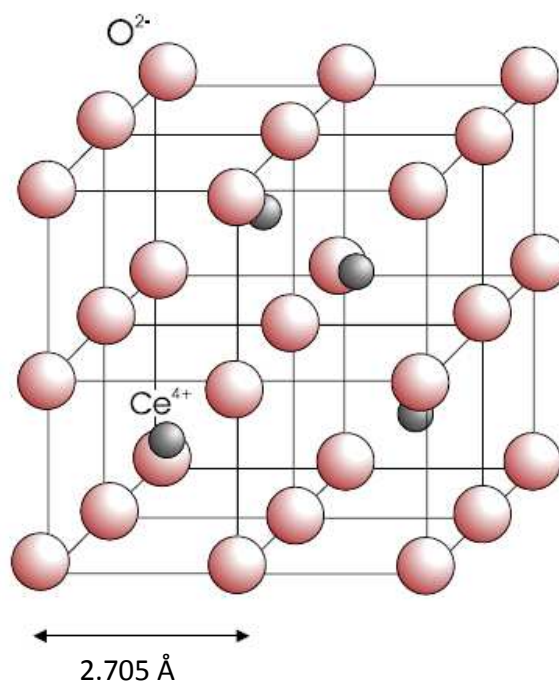


Figura 2. Celda unidad de CeO₂.

La estructura consiste en una red cúbica simple de iones de oxígeno, con los iones de cerio ocupando en forma alternada los centros de los cubos.

En una estructura de ceria perfecta, los iones de oxígeno tienen una carga formal de (2-). En la misma, los aniones (O⁻) son tetraédricamente coordinados a los iones de cerio y octaédricamente coordinados a los iones de oxígeno vecinos. La distancia oxígeno-oxígeno es 2.705 Å, siendo esta la mitad del parámetro de red. Los iones de cerio tienen una carga formal (4+), el cual está coordinado con ocho átomos de oxígeno.

En la Figura 3, los picos principales del óxido de cerio que se encuentran a $2\theta = 28.58$, 47.52 , 56.38 , 33.11 y 59.14° (JCPDS 34-0394) fueron observados en los difractogramas correspondientes a CeO₂ y a los catalizadores Co/CeO₂.

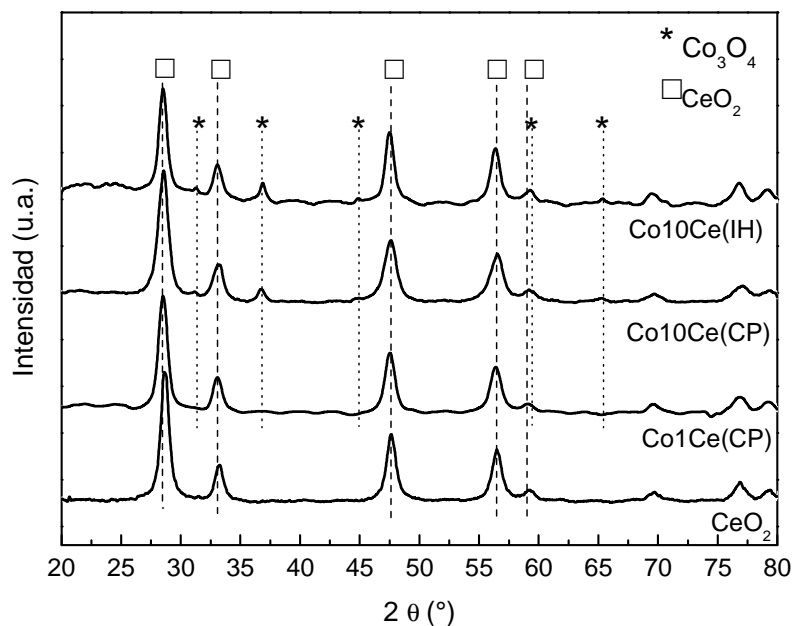


Figura 3. Difracción de Rayos X. CeO₂ y catalizadores Co/CeO₂.

Por otro lado, en las muestras con mayor contenido de cobalto se lograron identificar los picos principales de la espinela Co₃O₄ a $2\theta = 36.88^\circ$, 31.30° , 65.29° , 59.41° y 44.85° (JCPDS 42-1467).

En la muestra Co10Ce(CP), todas las señales resultaron más anchas que las de Co10Ce(IH), probablemente porque las partículas preparadas por co-precipitación son más pequeñas que las del sólido obtenido por impregnación.

Por otro lado, el difractograma correspondiente al catalizador Co1Ce(CP) resultó muy similar al del CeO₂, y no fueron detectados picos asociados a óxidos de cobalto.

De acuerdo a Wang et al. [16] en los sistemas cuya relación molar fue $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Ce}) < 0.15$, no se detectaron fases asociadas a CoO_x. Estos autores establecieron que cuando el contenido de cobalto es tan bajo, es posible que se forme una solución Co-Ce y no se produzca una segregación de óxidos de cobalto.

Por otro lado, mediante la ecuación de Scherrer se estimó el tamaño de las cristalitas de Co₃O₄ de los distintos catalizadores. En CoCe(IH) y CoCe(CP) se obtuvieron valores entre 6 y 8 nm, considerando para el cálculo el pico de difracción a $2\theta = 36.8^\circ$.

4.1.3.2 Reducción a Temperatura Programada

Es conocido que la reducción de la ceria tiene lugar fundamentalmente en dos regiones de temperatura. La primera de ellas se encuentra entre 300 - 600 °C, con un máximo alrededor de 517 °C, la cual es atribuida a la reducción de las especies que se encuentran en la superficie. La otra región que está comprendida entre 700 - 1000 °C, con máximo de reducción alrededor de 800 °C es asignada a las especies de CeO₂ volumétricas. La elevada movilidad que presentan las especies de oxígeno superficial promueven la eliminación de los iones (O⁻) de la red del CeO₂ durante el proceso de reducción. La superficie coordinadamente insaturada, cubierta de iones de oxígeno puede ser fácilmente reducida en la región de baja temperatura (alrededor de 500 °C). Sin embargo, el oxígeno que se encuentra en el interior de la red requiere ser transportado a la superficie antes de su reducción y consecuentemente, la reducción ocurre a temperaturas mayores comparado a la reducción superficial (800 °C) [17,18].

Por otro lado, como ya se ha mencionado, la reducción de Co₃O₄ ocurre en dos etapas en un intervalo de temperatura de 250 °C a 500 °C, donde generalmente, primero se reduce el Co³⁺ a Co²⁺, y luego el Co²⁺ a Co⁰ [19].

En la Figura 4 puede observarse que los perfiles de reducción de los catalizadores con el mismo contenido de cobalto (10 % P/P), pero que fueron preparados por métodos distintos, exhiben también ciertas diferencias.

El perfil del catalizador Co10Ce(CP) presenta un pequeño pico a 144 °C, asignado a la reducción de especies de cobalto altamente dispersas en el soporte [20], el cual no se observa en el catalizador preparado por impregnación húmeda. Los picos asociados a la reducción de Co₃O₄ no difieren significativamente entre ambos catalizadores. Solo se observan picos algo más desarrollados, donde la reducción de especies Co³⁺ a Co²⁺ ocurre

a menor temperatura en el catalizador preparado por co-precipitación. Del mismo modo, en este último catalizador se detectó un pico a 471 °C, el cual corresponde a la reducción de CeO₂ superficial. En el catalizador Co₁₀Ce(IH) este pico no se ha desarrollado, pero su existencia es sugerida por un hombro a 450 °C.

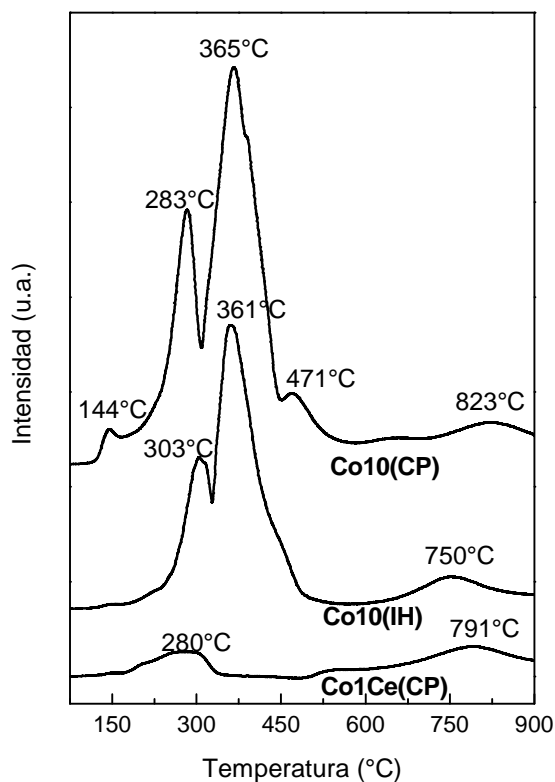


Figura 4. Reducción a Temperatura Programada, catalizadores Co/CeO₂.

El catalizador Co₁Ce(CP) presenta un perfil de reducción muy diferente al de los anteriores, el cual se asemeja mucho al de CeO₂ debido a su bajo contenido de cobalto. El método de preparación influye fuertemente en la reducibilidad de los catalizadores. En muestras preparadas por coprecipitación se produce un contacto más íntimo entre cobalto y cerio, lo que promueve la reducción del sólido debido a un efecto sinérgico entre estos dos metales. Es decir, el cobalto se reduce a menor temperatura y se produce una mayor reducción del cerio.

A su vez, el comportamiento redox de las especies activas es un factor muy importante en la determinación de la actividad catalítica para la reacción en estudio. Es decir, a menor temperatura de reducción, mayor es la capacidad redox del catalizador a bajas temperaturas, y por lo tanto mayor es la capacidad de oxidación. Este resultado se muestra en concordancia a lo obtenido en la evaluación catalítica, donde el catalizador con 10 % de Co preparado por co-precipitación resultó más activo que el preparado por impregnación húmeda.

El comportamiento oxidativo del Co₃O₄ sigue un mecanismo redox que incluye ciclos de oxidación/reducción del sitio Co³⁺ y la presencia de ceria genera un sinergismo con el Co₃O₄, lo cual mejora su reducibilidad [19].

Se calculó el grado de reducción de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ considerando que las especies de cobalto inicialmente presentes como Co₃O₄ se redujeron completamente luego del experimento de reducción. Mientras que para Co10(IH) el grado de reducción de la ceria fue de 52 %, en Co10(CP) fue completamente reducida. Este comportamiento indicó que existe un mejor contacto entre las fases de los óxidos en el catalizador obtenido por coprecipitación.

4.1.3.3 Espectroscopia Laser Raman

En la Figura 5 se muestran los espectros correspondientes al CeO₂, junto al de los catalizadores Co10Ce(IH) y Co10Ce(CP).

El espectro Raman del CeO₂ presenta una única e intensa banda a 464 cm⁻¹, la cual es asignada al modo F_{2g} de la estructura tipo fluorita del CeO₂. Esta banda está presente además en los espectros correspondientes a los dos catalizadores Co10Ce(CP) y Co10Ce(IH).

En estos catalizadores también se detectaron las bandas típicas de la especie Co₃O₄ (191, 475, 516, 615 y 680 cm⁻¹). Las señales a 191, 516 y 615 cm⁻¹ son atribuidas al modo F_{2g}, mientras que aquellas a 475 y 680 cm⁻¹ fueron asignadas a los modos E_g y A_{1g}, respectivamente [1,21].

Más allá de las diferencias en el método de preparación, los espectros de los dos catalizadores resultaron similares y prácticamente no se observaron diferencias. Asimismo, se confirmó la presencia de la espinela Co₃O₄ en ambos catalizadores.

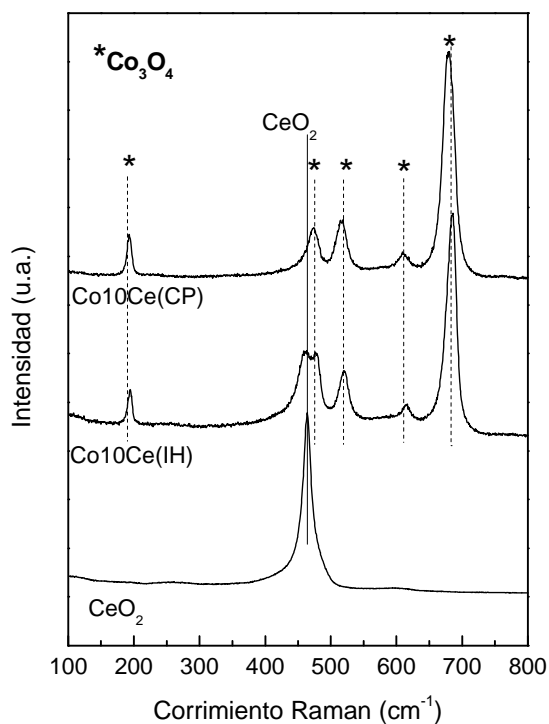


Figura 5. Espectros CeO₂, Co10Ce(IH) y Co10Ce(CP).

4.1.3.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

En este estudio se analizaron las regiones Co 2p, Ce 3d y O 1s de los catalizadores oxidados. Como referencia se tomó la energía de enlace de C 1s, a 284.6 eV y se utilizó el ánodo de Al ($h\nu = 1486.6$ eV) como fuente de rayos X.

En la Figura 6 se muestran los espectros correspondientes a la región Co 2p.

Tal como se mencionó en los catalizadores Co/ZrO₂, el espectro está compuesto por un acoplamiento spin-orbital, 2p_{3/2} y 2p_{1/2}, cuyos picos principales se encuentran alrededor de 780 eV y 795 eV respectivamente. Estos valores de energía de enlace pueden corresponder a especies de Co²⁺ y Co³⁺, por lo cual identificación no se puede realizar fácilmente. Sin embargo, como se dijo en el capítulo anterior, la presencia de satélites que

son característicos de especies Co²⁺ permite distinguir un estado del otro, o la coexistencia de ambos [22]. Cabe aclarar que el satélite correspondiente al pico Co 2p_{1/2} que aparece a aproximadamente a 804 eV se solapa con la señal perteneciente al espectro Auger del Ce LMM. Esto se manifiesta por el incremento en la intensidad del espectro por encima de los 800 eV.

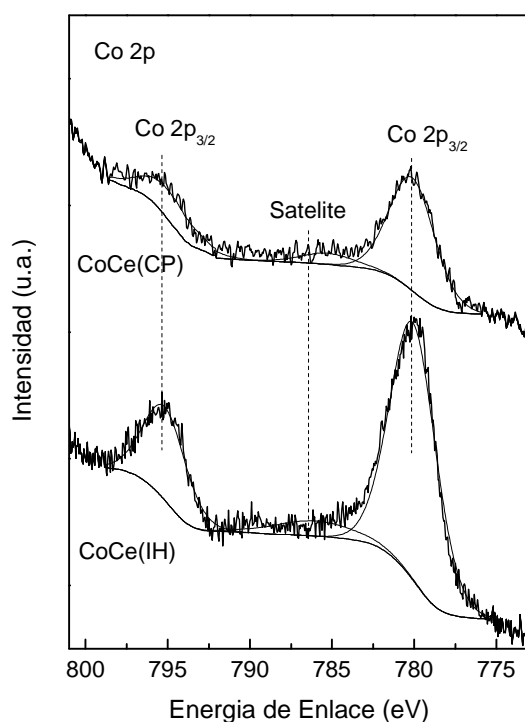


Figura 6. XPS en la región de Co 2p. Espectros de Co₁₀Ce(CP) y Co₁₀Ce(IH).

La relación de intensidad entre el pico satélite y el pico principal de Co 2p_{3/2} resultó 0.10 y 0.11 para los catalizadores CoCe(IH) y CoCe(CP), respectivamente. Teniendo en cuenta que la relación de intensidad entre satélite y pico principal en CoO se encuentra entre 0.7-1, se puede deducir que en estos catalizadores existe una mezcla de las especies Co²⁺ y Co³⁺, similar a la espinela Co₃O₄ [23].

En la Figura 7 se muestran los espectros correspondientes a la región de Ce 3d, tanto del CeO₂, como de los catalizadores Co₁₀Ce(CP) y Co₁₀Ce(IH).

La estructura del espectro Ce 3d es muy complicada y queda determinada por la estructura electrónica de los iones de cerio en los estados iniciales y finales [23-25]. El espectro correspondiente a Ce⁴⁺ presenta un acoplamiento spin-orbital Ce 3d_{5/2} – Ce 3d_{3/2}, y cada uno de ellos consta de tres picos. Por otro lado, el espectro de Ce³⁺ presenta dos señales en cada uno de los acoplamientos.

Burroughs et al. [24] implementaron una nomenclatura para estos picos. Aquellos pertenecientes al acoplamiento 3d_{5/2} se identificaron con la letra **v**, mientras que los pertenecientes a la región 3d_{3/2} fueron denominados con la letra **u**. De esta manera, las señales correspondientes a Ce⁴⁺ se identificaron en orden creciente de energía de enlace como *v*, *v''*, *v'''* y *u*, *u''* y *u'''*, mientras que para Ce³⁺ fueron *v'*, *u'* y *u''*. Aunque estos espectros son difíciles de analizar, fundamentalmente cuando ambos óxidos están presentes, existen elementos que permiten reconocer la presencia de óxidos individuales. Por ejemplo, el par de picos *v'* (~ 885.5 eV) – *u'* (~ 904.0 eV) es característico de Ce₂O₃, mientras que el pico 916.5 eV es característico de CeO₂.

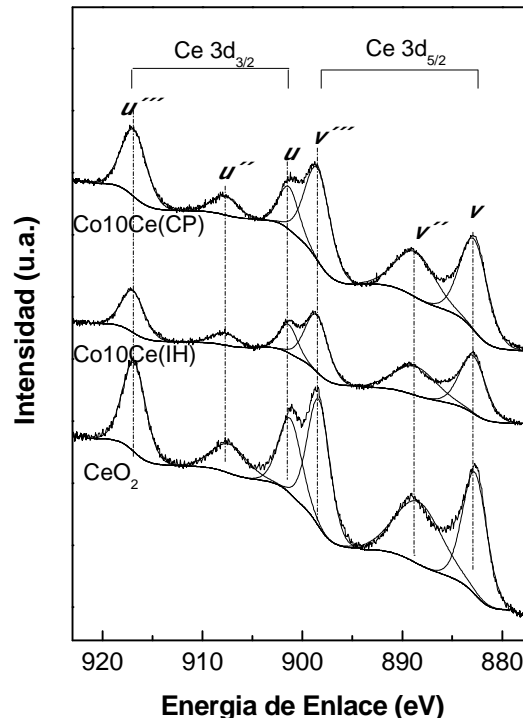


Figura 7. XPS en la región Ce 3d. Espectros de CeO₂, Co10Ce (IH) y Co10Ce(CP).

Para los catalizadores oxidados sólo se observó CeO₂ en la superficie.

El espectro de O 1s consta de una señal asimétrica, que se ensancha hacia mayores energías de enlace. La Figura 8 muestra los espectros de O 1s correspondiente al CeO₂ y a los catalizadores Co₁₀Ce(IH) y Co₁₀Ce(CP).

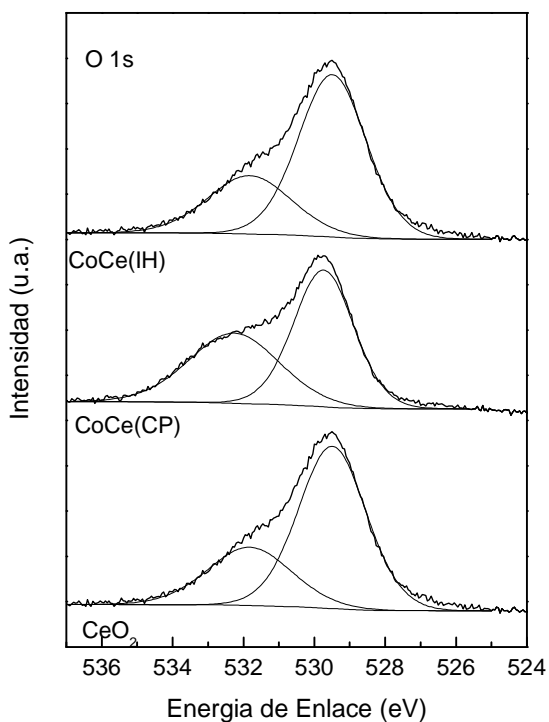


Figura 8. XPS en la región O 1s. Espectros de CeO₂, CoCe(CP) y CoCe(IH).

En estas tres muestras, la señal puede componerse con dos picos, los cuales son asignados a formas de oxígeno de distinta de distinta naturaleza. El pico entre 529.4 - 529.7 eV está relacionado al oxígeno de la red de los óxidos de cerio y cobalto [26-27]. El otro componente, entre 531.7- 532.3 eV podría estar asociado a grupos hidroxilos superficiales, agua molecular adsorbida, o incluso a oxígeno doblemente enlazado a carbono de grupos carbonilos [22,28]. Estas últimas especies, que podrían corresponder a carbonatos de cerio, se confirmaron por la presencia de una señal alrededor de 288.7 eV en la región del C 1s.

4.1.3.5 Estudio mediante Raman en condiciones “operando”

Mediante esta técnica se caracterizó a los catalizadores CoCe10(IH) y CoCe10(CP) bajo condiciones de reacciones similares a las utilizadas en la evaluación catalítica.

Para llevar a cabo el experimento se colocó al catalizador en la celda de reacción del instrumento, a la cual llegan los reactivos gaseosos.

Se registraron espectros a distintas temperaturas. La primera medida se realizó a temperatura ambiente y luego la misma se fue aumentando gradualmente hasta 450 °C. En particular se analizaron espectros a 165 °C durante tres horas de reacción con el objetivo de comprobar un posible cambio durante la reacción química, a una temperatura cercana a la temperatura a la cual se alcanzó el máximo de conversión en el experimento de actividad catalítica.

En la Figura 9 se muestran los diversos espectros correspondientes al catalizador Co10Ce(IH) obtenidos bajo flujo de gases reaccionante.

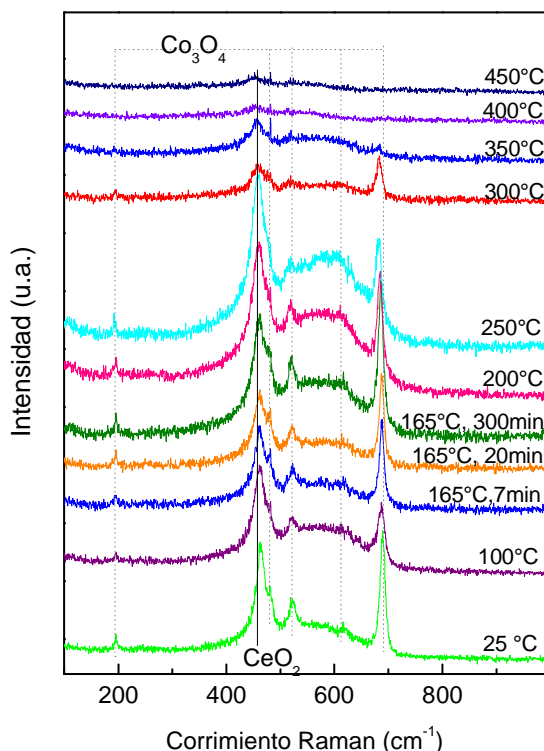


Figura 9. Espectroscopia L. Raman en condiciones “operando”. Catalizador Co10Ce(IH). Condiciones de reacción: 1% CO, 1% O₂, 40 % H₂, He.

A temperatura ambiente se observan las cinco señales correspondientes al Co₃O₄ a 680, 615, 525, 475 y 191 cm⁻¹ y la señal principal del óxido de cerio a 464 cm⁻¹.

A 165 °C las intensidades de estas señales, prácticamente no se modificaron luego de 3 horas de reacción, aunque entre 550 – 650 cm⁻¹ aparecieron señales atribuidas a CoO disperso en la superficie [29]. Hasta 300 °C, las señales asociadas a Co₃O₄ no presentaron un cambio apreciable en sus intensidades, aunque se observó una disminución de la intensidad de la señal asociada al CeO₂ y un incremento de la banda ancha asociada a CoO. Recién a 350 °C se observa una reducción parcial de las señales asociadas al Co₃O₄. Cuando la temperatura alcanzó 400 °C en la cámara de reacción, las bandas de Co₃O₄ desaparecieron completamente y sólo se observa una señal débil a 464 cm⁻¹, correspondientes al CeO₂. Estos resultados concuerdan con aquellos obtenidos mediante TPR, donde el Co₃O₄ se había reducido casi completamente a 400 °C.

En la Figura 10 se muestran los espectros del catalizador Co₁₀(CP), obtenidos en condiciones “operando”.

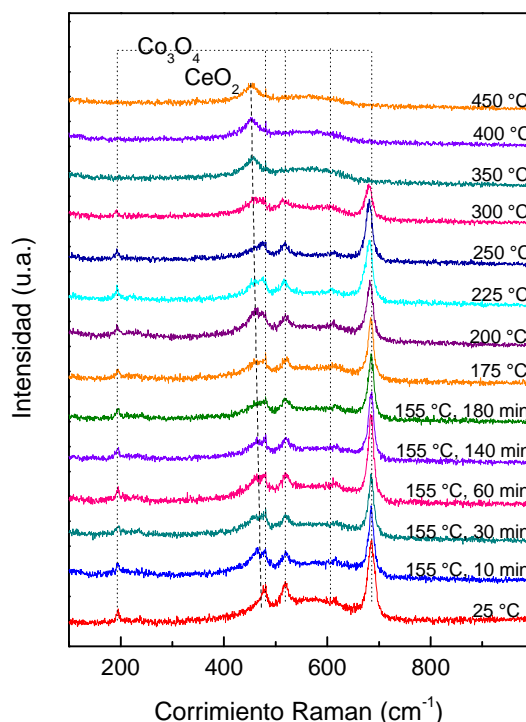


Figura 10. Espectroscopia L. Raman en condiciones “operando”. Catalizador Co₁₀Ce(CP). Condiciones de reacción: 1% CO, 1% O₂, 40% H₂, He.

El comportamiento observado con este catalizador resultó muy similar al anterior.

A temperatura ambiente se detectaron las señales correspondientes a Co₃O₄ y a CeO₂. En este caso, el sistema permaneció durante 3 horas a 155 °C, bajo condiciones de reacción y no se detectaron modificaciones muy significativas en las intensidades de estas bandas.

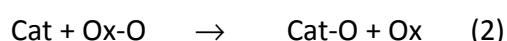
A 300 °C están presentes las señales asociadas a Co₃O₄ y a CeO₂, pero además se observa la señal intensa entre 550-650 cm⁻¹, que fue asignada a Co²⁺ disperso en la superficie. Al igual que en el catalizador Co10(IH), a 350 °C las especies de cobalto se encuentran completamente reducidas.

Mediante estos experimentos realizados con espectroscopia Raman en condiciones “operando” se pudo comprobar que en el intervalo de temperatura en que se llevó a cabo la reacción química, las especies de cobalto prácticamente no experimentaron reducción detectable por TPR y LRS.

4.1.4 Algunas consideraciones sobre el mecanismo de reacción

En los catalizadores basados en CuO_x-CeO₂, se ha propuesto que en el catalizador ocurre un mecanismo de reacción de óxido-reducción del tipo de Mars van Krevelen [30,31].

Para las reacciones de oxidación de CO e H₂ involucradas en el sistema de Oxidación Preferencial se plantearon las siguientes etapas de reacción en catalizadores CuO_x-CeO₂ [30].



Como el sistema CoO_x-CeO₂ se asemeja considerablemente al CuO_x-CeO₂, puesto que ambos contienen óxidos de metales de transición en contacto con CeO₂, se podría realizar una analogía para los catalizadores Co/CeO₂.

La primera etapa de este mecanismo es la reducción del catalizador. Cat-O representa el catalizador oxidado, el cual es reducido por el agente reductor CO, H₂. Por su parte, este

agente se oxida por generación de CO₂ y H₂O. En la Figura 11 se esquematizan las reacciones involucradas en el sistema COPrOx, utilizando un catalizador Co/CeO₂.

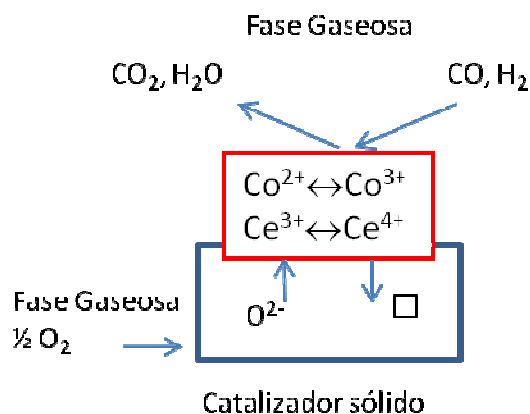
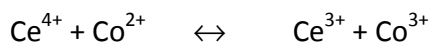


Figura 11. Esquema de reacción sobre catalizador Co/CeO₂.

La segunda etapa representa la reoxidación del catalizador por parte del oxidante (Ox-O), el cual dona un átomo de oxígeno para el catalizador, mientras que se reduce.

Durante la reducción del catalizador las especies de Co²⁺ son reoxidadas por la reducción de iones vecinos Ce⁴⁺, que se convierten en Ce³⁺ y se puede establecer el siguiente equilibrio:



Este equilibrio tendría un efecto buffer, estableciendo siempre la presencia de cationes de cobalto oxidado, aun en presencia de una atmósfera altamente reductora.

En general, en mecanismos redox, cuando el producto oxigenado se desorbe de la superficie (por ejemplo, CO₂ o H₂O), se crean vacancias de oxígeno. Estas vacancias son luego llenadas con el oxígeno proveniente de la fase gaseosa, reoxidando simultáneamente los cationes reducidos. La incorporación de oxígeno de la fase gaseosa en la superficie de óxido no tiene lugar necesariamente en el mismo sitio donde la reacción se llevó a cabo. Por el contrario, el oxígeno que vuelve a llenar la vacancia de oxígeno recién formada puede ser transportado también a través de la red cristalina del catalizador.

4.2 Catalizadores monolíticos

4.2.1 Preparación de Catalizadores

Tal como se procedió con los monolitos Co/ZrO₂, para la preparación de los catalizadores estructurados Co/CeO₂ se utilizó un sustrato de cordierita (2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂) Corning®, de 400 celdas por pulgada cuadrada. De manera análoga se cortaron piezas de 1 cm x 1 cm de sección y 2 cm de longitud para luego incorporarle el material catalítico por el método de washcoating.

En este estudio se prepararon tres tipos de catalizadores Co/CeO₂ y las características de la síntesis son detalladas en la Tabla 1.

Para la obtención de CoCe(I)/M, en primer lugar se depositó una capa de CeO₂, utilizando una suspensión formada por el polvo de CeO₂ previamente preparado, disperso en agua destilada (10 % P/P CeO₂ en H₂O). Se realizaron sucesivos ciclos de inmersión y secado en estufa a 110 °C hasta lograr una carga de alrededor del 12 % con respecto a la masa del monolito de cordierita. Una vez obtenida la capa de CeO₂ se calcinó el monolito en una mufla a 2 °C·min⁻¹ hasta 450 °C durante 2 horas, y luego se enfrió hasta temperatura ambiente, a la misma velocidad. Posteriormente el cobalto se incorporó por medio de una impregnación del monolito, con una solución de nitrato de cobalto 0,25 M. Tanto en el proceso de incorporación de CeO₂ como de Co, se controló la velocidad de ingreso y salida del monolito hacia o desde la suspensión, la cual fue de 0.5 cm·s⁻¹.

El segundo tipo de catalizador, CoCe(N)/M, se preparó de forma similar al anterior, pero en este caso, para la obtención de la capa de CeO₂ se utilizó una suspensión comercial CeO₂ estabilizada en acetato (Nyacol). Como se puede observar en la Tabla 1, se necesitó de un menor número de inmersiones cuando se utilizó la suspensión comercial Nyacol, tal como había ocurrido con los monolitos de Co/ZrO₂.

El último tipo de catalizador, CoCe(CP)/M se preparó a partir de una suspensión constituida por el polvo Co₁₀Ce(CP) previamente preparado por co-precipitación, donde la concentración del sólido en el agua fue del 10 % (P/P). Al igual que como se procedió

con los otros dos catalizadores, el exceso de suspensión se removió por soplado, con un flujo de aire. Además se mantuvieron temperatura y velocidad en los procesos de secados intermedios y la calcinación final.

La ganancia total (% P/P) se definió como la relación de la masa de catalizador incorporado (Co+CeO₂) con respecto a la masa del monolito de cordierita.

Los tres monolitos se prepararon con un contenido de cobalto muy cercano a 10 % (P/P) en la capa catalítica, tal como fueron preparados previamente los catalizadores en polvo más activos. En la Tabla 1 se detallan estos valores.

Tabla 1. Condiciones de preparación para catalizadores monolíticos

Monolito	Composición de la suspensión	Nro. Inmersiones	% Ganancia total	% Co	% Pérdida de masa
CoCe(I)/M	CeO ₂ /H ₂ O (10 %)	15	10.2	11.2	1.7
CoCe(N)/M	Nyacol CeO ₂ (20 %)	3	23.0	10.1	0.7
CoCe(CP)/M	Co10Ce(CP)/H ₂ O (10)	11	13.0	10.0	1.6

^a Referido a la masa de monolito de cordierita

^b referido a la masa de la capa de catalizador incorporado

^c referido a la masa de catalizador total

Una vez calcinados los catalizadores estructurados, se evaluó la adherencia del cubrimiento a las paredes de los canales del monolito. Esto se realizó sumergiendo los monolitos en un baño de acetona y sometiénolos a ultrasonido durante 10 minutos, registrándose su masa antes y después de este procedimiento. El porcentaje de masa perdida fue menor al 2 % y se muestra en la última columna de la Tabla 1.

4.2.2 Evaluación Catalítica

En la Figura 12 A y B se muestran las curvas de conversión y selectividad de los tres catalizadores monolíticos en la reacción de COPrOx. Las condiciones de reacción utilizadas fueron las siguientes: 1% CO, 1 % O₂, 40 % H₂, He, y se mantuvo la relación *masa de catalizador/caudal total* = 2.1 mg·cm⁻³·min, al igual que en los catalizadores en polvo.

Las curvas de conversión y selectividad indican que sorprendentemente el comportamiento catalítico no difiere significativamente entre los tres catalizadores, más allá de la diferencia en el método de preparación. Todos ellos alcanzaron conversión de CO casi completa a 200 °C, una temperatura que es considerablemente mayor que la obtenida para el polvo con contenido de cobalto similar. Estos resultados podrían sugerir que las limitaciones de transferencia de masa en la interfase film catalítico-gas y/o en el seno de la capa catalítica estarían jugando un rol importante.

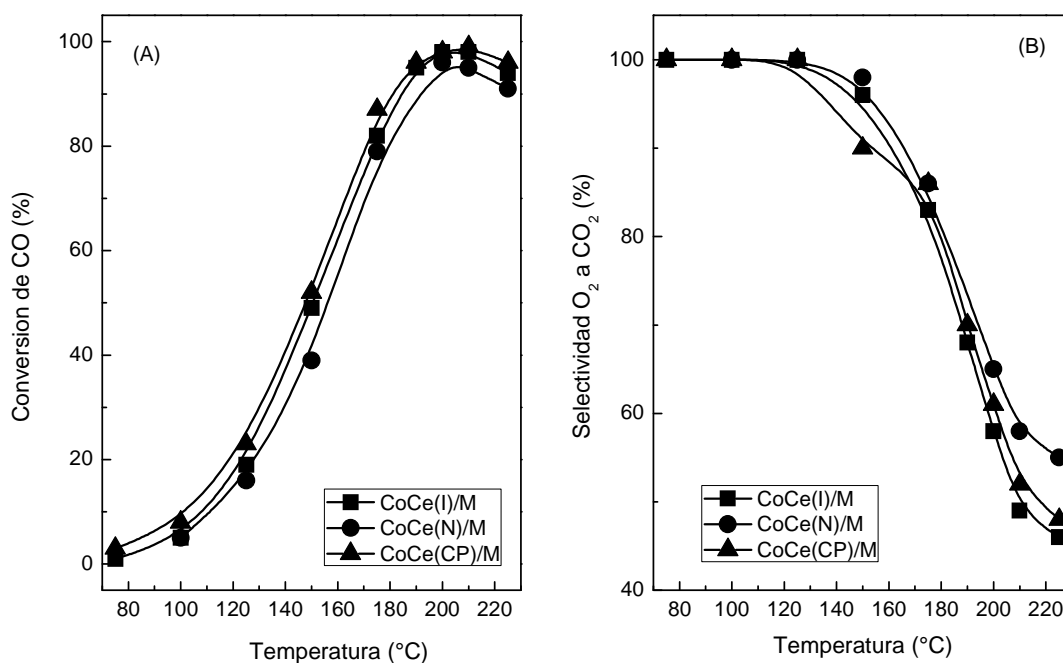


Figura 12. Evaluación catalítica de catalizadores monolíticos. (A) Conversión de CO. (B) Selectividad de O₂ a CO₂. Condiciones de reacción: 1 % CO, 1 % O₂, 40 % H₂, He. Masa catalizador/caudal total: 2.1 mg·cm⁻³·min.

Análisis de la estabilidad en el tiempo.

Para el catalizador CoCe(I)/M, el análisis se llevó a cabo a 190 °C y las condiciones de reacción fueron las mismas que las del punto anterior.

La Figura 13 muestra que luego de 100 horas de reacción, y a 190°C la conversión de CO permaneció prácticamente constante, 96 %, mientras que la selectividad del O₂ hacia la reacción de formación de CO₂ aumentó de 55 % a 63%. Esto puede deberse a un reacomodamiento de los centros activos en la superficie del catalizador.

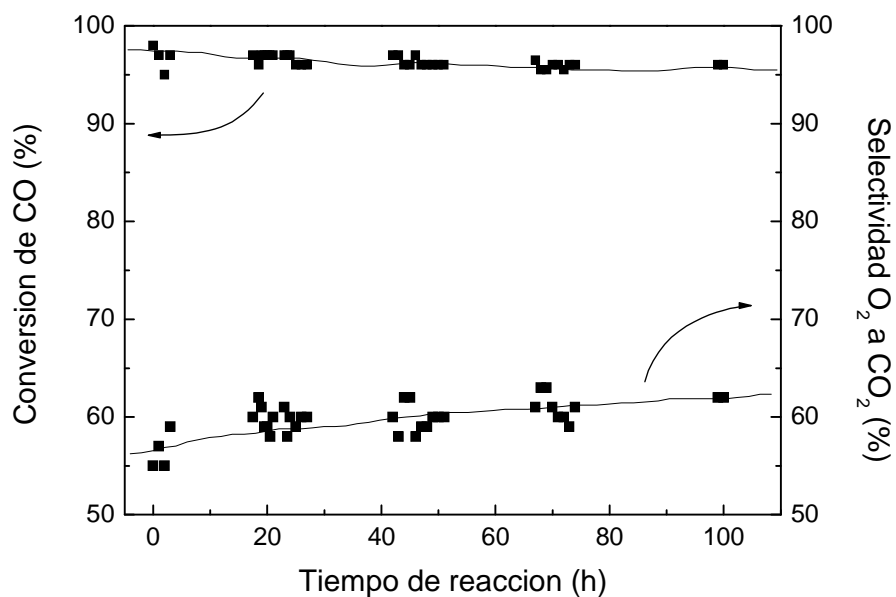


Figura 13. Test de estabilidad CoCe(I)/M a 190 °C.
Condiciones de reacción: 1 % CO, 1 % O₂, 40 % H₂, He. Masa catalizador/caudal total: 2.1 mg·cm⁻³·min.

4.2.3 Caracterización Físicoquímica

4.2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido

El análisis de la morfología de los cubrimientos se realizó mediante microscopía electrónica de barrido.

Las micrografías de la Figura 14 A y B muestran los cubrimientos de los monolitos CoCe(I)/M y CoCe(N)/M, respectivamente. Para ambos, la parte de la izquierda presenta una vista general de la pared de un canal cubierto con el material catalítico. En la parte derecha se muestra una vista de corte, donde se visualiza tanto la pared cerámica de

cordierita, como la capa de catalizador. De acuerdo a la vista general de ambos catalizadores, los cubrimientos se distribuyeron de forma homogénea a lo largo de todos los canales. La micrografía correspondiente al monolito CoCe(I)/M muestra un cubrimiento superficial continuo y homogéneo, mientras que el correspondiente a CoCe(N)/M revela que en el film existe un arreglo superficial interconectado, con una estructura tipo mosaico. La formación de grietas y quebraduras puede ser atribuida a la combinación de diferentes fenómenos involucrados durante el proceso de secado y calcinación, como la evaporación del solvente, la contracción de partículas de CeO₂ hidratado o la combustión de estabilizantes de la suspensión de Nyacol [32].

A pesar de las diferencias entre las estructuras de los cubrimientos, las conversiones y selectividades fueron similares en todos los casos.

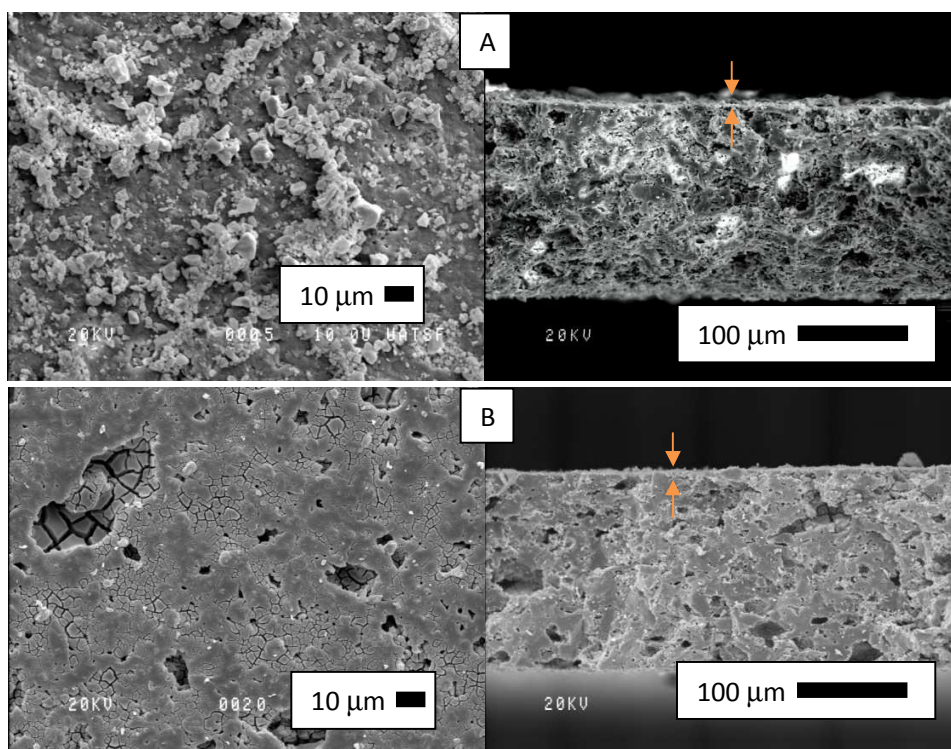


Figura 14. Micrografía Electrónica de Barrido. A: CoCe(I)/M, B: CoCe(N)/M

Por otro lado, la vista del corte transversal permite distinguir en ambos monolitos la capa de catalizador sobre la cordierita, de aproximadamente 10 μm de espesor.

4.2.3.2 Difracción de Rayos X

La Figura 15 presenta los patrones de difracción de los monolitos calcinados CoCe(I)/M y CoCe(N)/M, junto a los patrones del CeO₂ y de la cordierita. Los picos más intensos que se observan en los catalizadores corresponden a la cordierita y al óxido de cerio. Asimismo se detectó en estos monolitos un pico muy débil a $2\theta=36.8^\circ$, que corresponde a la señal principal del Co₃O₄. Este resultado sugiere que el óxido de cobalto estaría suficientemente disperso en las muestras monolíticas.

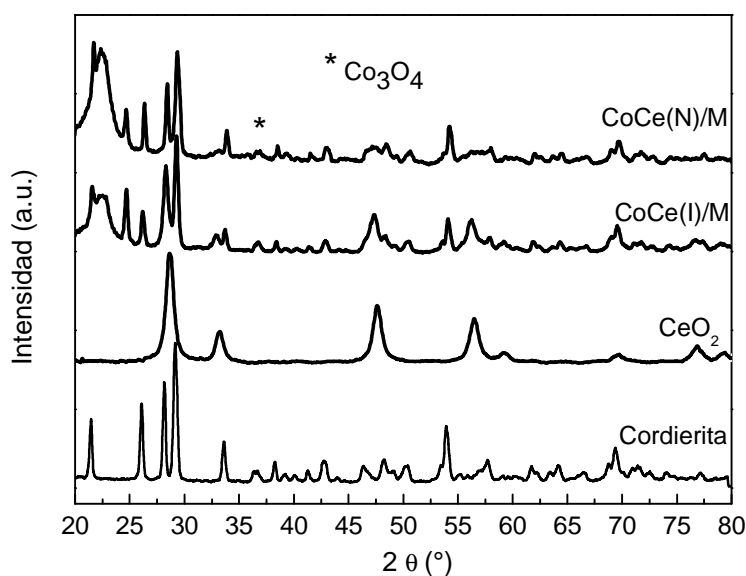


Figura 15. Difracción de Rayos X CeO₂, cordierita y catalizadores CoCe(I)/M y CoCe(N)/M.

4.2.3.3 Reducción a Temperatura Programada

La Figura 16 muestra los perfiles de reducción de los monolitos Co/CeO₂, de 10 % P/P, que fueron impregnados con Nyacol CoCe(N)/M o con CeO₂, CoCe(I)/M.

Los picos correspondientes a la reducción de los óxidos de cobalto se producen entre 240-300 °C, para el CoCe(I)/M, además el pico a 672 °C podría asociarse a la reducción del CeO₂.

En cambio, para el monolito basado en Nyacol se observa un pico adicional intenso, a 434 °C, el cual puede atribuirse a la reducción de CeO₂ superficial proveniente de Nyacol, en íntimo contacto con el cobalto.

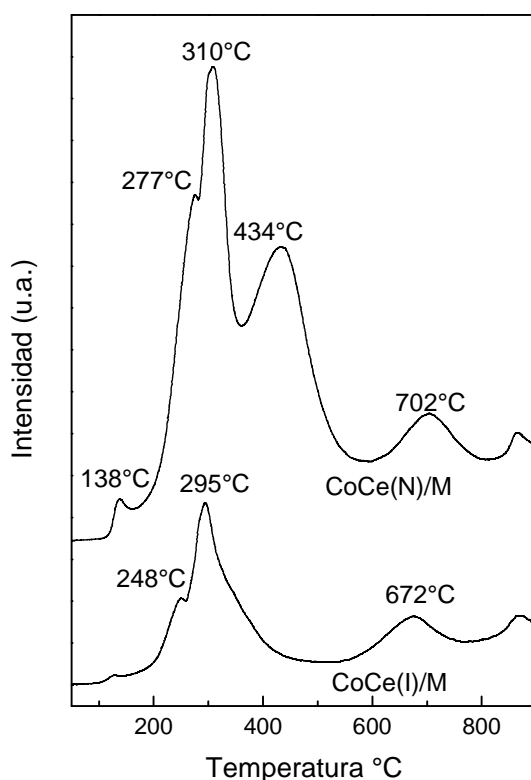


Figura 16. Perfiles de Reducción de catalizadores CoCe(I)/M y CoCe(N)/M.

4.2.3.4 Espectroscopia Laser Raman

La Figura 17 muestra los espectros Raman de los monolitos Co(I)Ce/M y Co(N)Ce/M junto al de la cordierita. En los catalizadores se detectó una pequeña banda a 464 cm⁻¹, que es característica del óxido de cerio, y también se detectaron las señales correspondientes al Co₃O₄: 193, 484, 524, 615 y 680 cm⁻¹ [1,21].

A pesar del elevado contenido de cerio, los espectros de los dos catalizadores preparados a partir de diferentes fuentes de óxido de cerio, mostraron una señal muy débil con respecto a las señales de óxido de cobalto. A su vez, la banda del óxido de cerio en el catalizador CoCe(I)/M es mucho más débil que en el catalizador CoCe(N)/M.

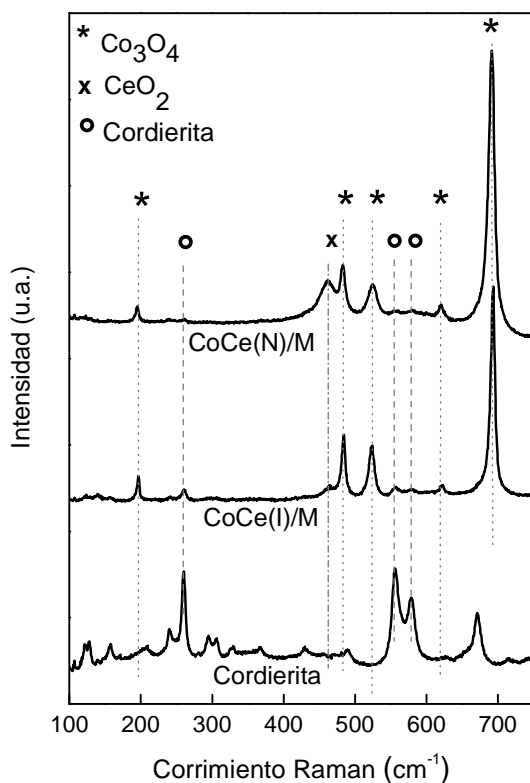


Figura 17. Espectros Raman cordierita, catalizadores CoCe(I)/M, CoCe(N)/M

4.2.3.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Al igual que con los catalizadores en polvo, se estudiaron las regiones Co 2p, Ce 3d y O 1s. La región de Co 2p resultó también similar a la obtenida con los catalizadores en polvo, la cual presentó el acoplamiento spin-orbital característico Co 2p_{3/2}-Co 2p_{1/2}.

En particular, el catalizador CoCe(N)/M fue analizado mediante XPS luego de un tratamiento de reducción in situ con el fin de analizar las distintas especies cuando son

expuestas a una atmósfera reductora, tal como ocurre con el catalizador durante la reacción de COPrOx.

La Figura 18 muestra los espectros Co 2p_{3/2} correspondientes a los diferentes catalizadores estructurados, junto al espectro del catalizador CoCe(N)/M reducido.

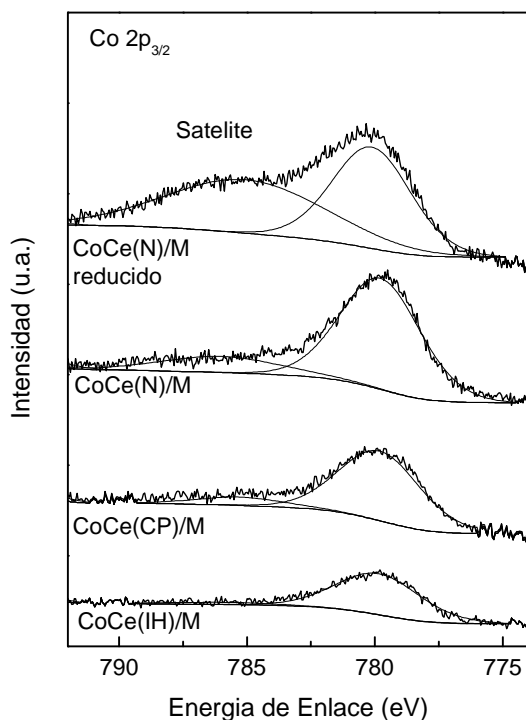


Figura 18. XPS en la región de Co 2p_{3/2}. Espectros de CoCe(I)/M, CoCe(CP)/M y CoCe(N)/M y CoCe(N)/M reducido in situ.

Como se ha mencionado previamente, la presencia de satélites en el espectro es un indicador de la existencia de especies de Co²⁺.

A excepción del catalizador CoCe(N)/M que fue reducido in situ, los espectros de los catalizadores estructurados presentaron un satélite muy pequeño, lo cual indica una baja concentración de especies Co²⁺.

En la muestra reducida puede observarse claramente que esta señal aumentó considerablemente luego de la reducción durante 10 minutos con una corriente de H₂/Ar

a 300 °C en la cámara de pretratamiento del instrumento. Este hecho manifiesta la reducción de las especies Co³⁺ a Co²⁺, en acuerdo con los resultados obtenidos mediante Reducción a Temperatura Programada.

La relación de intensidades entre el pico principal de Co 2p_{3/2} y el pico satélite se modificó de 0.1 a 0.6 luego de la reducción del monolito.

La presencia de satélites muy pequeños en los espectros de los catalizadores medidos en estado oxidado indicaría que la especie Co³⁺ es la especie dominante en la superficie de los catalizadores, ya que éstos operan a menos de 250 °C.

Los espectros de O 1s también fueron analizados en los catalizadores monolíticos y se representan en la Figura 19.

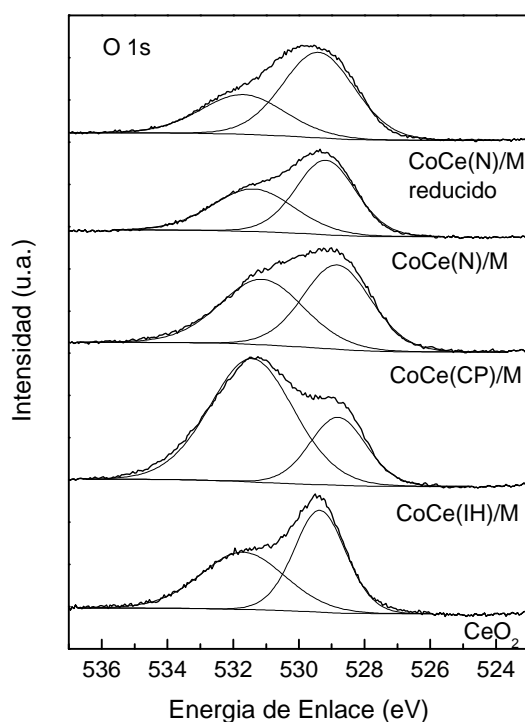


Figura 19. XPS en la región de O 1s. Espectro de CeO₂, CoCe(I)/M, CoCe(CP)/M y CoCe(N)/M y CoCe(N)/M reducido in situ.

Estos espectros pueden ser descritos como resultado de la superposición de dos componentes, correspondientes a diferentes especies.

En los espectros de los catalizadores estructurados se observó una señal asimétrica que está compuesta por dos señales, una a 529.5 y otra a 532 eV. El valor a menor energía de enlace está en acuerdo con los valores propuestos para los óxidos de cerio y cobalto, como se mencionó para los catalizadores en polvo. El otro componente a mayor energía de enlace se asocia a la presencia de grupos hidroxilos, agua y/o grupos carbonato [22].

El espectro de la región Ce 3d muestra señales con energías de enlace a 882.9, 888.7, y 898.5 eV, que corresponde a Ce 3d_{5/2}, y los picos a 901.4, 907.7 y 916.9 eV, que corresponden a Ce 3d_{3/2}, y que pertenecen a Ce⁴⁺ del CeO₂. Sólo se detectaron señales muy pequeñas asociadas a Ce³⁺ en el monolito reducido in situ a 300 °C (Figura 20).

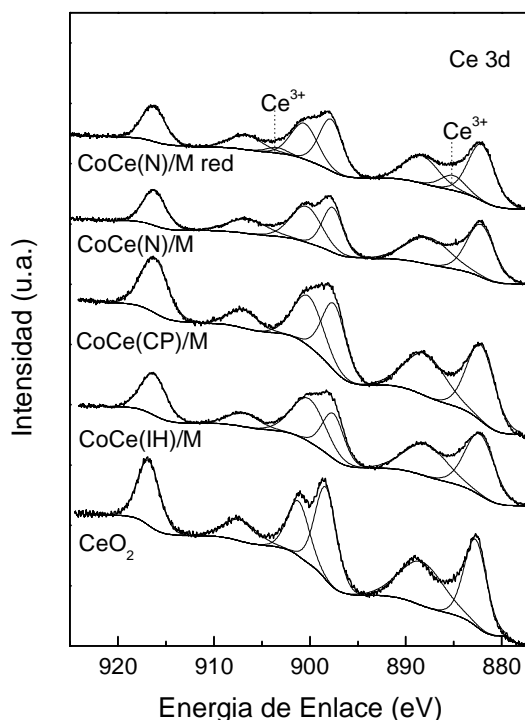


Figura 20. XPS de región Ce 3d. Espectros de CeO₂, CoCe(I)/M, CoCe(CP)/M y CoCe(N)/M y CoCe(N)/M reducido in situ.

Las señales de XPS pertenecientes a los elementos constituyentes de la cordierita (Mg 2p, Si 2p y Al 2p) también fueron medidas pero resultaron muy poco intensas debido a que la superficie de la misma se encontraba completamente cubierta con los catalizadores Co/CeO₂.

4.3 Conclusiones

Los catalizadores en polvo Co/CeO₂ con 10 % P/P de Co resultaron muy activos en la reacción de COPrOx. En particular, el sólido preparado por co-precipitación resultó un catalizador efectivo, alcanzando 100 % de conversión de CO y 60 % de selectividad a 160 °C. Comparando los catalizadores con mayor carga, el catalizador preparado por impregnación húmeda mostró una conversión de CO levemente inferior (99 %) a 175 °C. Este comportamiento posiblemente es debido a una mejora en las propiedades redox, desarrolladas entre las especies durante el proceso de co-precipitación.

A partir de estos estudios llevados a cabo sobre catalizadores en polvo, se prepararon catalizadores estructurados Co/CeO₂.

Con respecto a la forma de preparación, los tres catalizadores monolíticos mostraron un comportamiento similar entre ellos, pero en este caso, la mayor conversión fue alcanzada a 200 °C. Esta temperatura es considerablemente mayor que la temperatura de máxima conversión alcanzada por los catalizadores en polvo. Esto hecho sugiere una importante influencia de las limitaciones de transferencia de masa en la interfase gas-film catalítico y / o en el seno de esta capa.

Por otro lado, el catalizador CoCe(I)/M fue estable durante más de 100 horas de reacción y todos los catalizadores mostraron muy buena adherencia mecánica.

Mediante estudios de caracterización efectuados con varias técnicas se demostró que la espinela Co₃O₄ es la principal especie que contiene al cobalto, y que al igual que en los catalizadores Co/ZrO₂, fue la especie activa para esta reacción. Sin embargo el cerio interviene activamente en la reacción, suministrando oxígeno a la superficie, lo que favorece el proceso redox.

Los análisis por XPS de los catalizadores oxidados mostraron satélites muy pequeños, lo cual indicó que la especie Co³⁺ predomina sobre la especie Co²⁺ en la superficie de estos materiales. Se pudo comprobar en el monolito CoCe(N)/M un incremento de este satélite luego de un tratamiento de reducción in situ a 300 °C.

Los resultados obtenidos y las conclusiones alcanzadas han sido presentados en diversos congresos nacionales e internacionales y publicados en los siguientes trabajos:

- 1) *“CO preferential oxidation on cordierite monoliths coated with Co/CeO₂ catalysts”*
Leticia E. Gómez, Inés S. Tiscornia, Alicia V. Boix, Eduardo E. Miró. Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 14812-14819.
- 2) *“Co/ZrO₂, Co/CeO₂ y MnCoCe structured catalysts for COPrOx”*, Leticia E. Gómez, Alicia V. Boix, Eduardo E. Miró. Catalysis Today 216 (2013) 246-253.

4.4 Referencias

- [1] M.P. Woods, P. Gawade, B. Tan, U.S. Ozkan, Appl. Catal. B: Environmental 97 (2010) 28-35.
- [2] Y. Liu, B. Liu, Y. Liu, Q. Wang, W. Hu, P. Jing, L. Liu, S.i Yu, J. Zhang, Appl. Catal. B: Environmental 142-143 (2013) 615-625.
- [3] S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, M.V. Martinez Huerta, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. A: General 337 (2008) 86-96.
- [4] W. Shan, X. Dong, N. Ma, S. Yao, Z. Feng, Catal. Lett. 131 (2009) 350-355
- [5] H. Yang, G. Wei, X. Wang, F. Lin, J. Wang, M. Shen, Catal. Comm. 36 (2013) 5-9.
- [6] R. Bonelli, S. Albonetti, V. Morandi, L. Ortolani, P.M. Riccobene, S. Scire, S. Zacchini, Appl. Catal. A: General 395 (2011) 10-18.
- [7] J.L. Ayastuy, N.K. Gamboa, M.P. Gonzalez-Marcos, M.A. Gutierrez-Ortiz, Chem. Eng. J. 171 (2011) 224-231.
- [8] C. Gu, S. Lu, J. Miao, Y. Liu, Y. Wang, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 6113-6122.

- [9] L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, E. Merlone Borla, M. Pidria, *Catal. Comm.* 8 (2007) 299-304.
- [10] D.M. Gómez J.M. Gatica, J.C. Hernández-Garrido, G.A. Cifredo, M. Montes, O. Sanz J.M. Rebled, H. Vidal, *Appl. Catal. B: Environmental* 144 (2014) 425-434.
- [11] J. Jasmine Ketzial, A. Samson Nesaraj, *J. Ceramic Proces. Res.* 12 (2011) 74-79.
- [12] P. Gawade, B. Bayram, A.M.C. Alexander, U.S. Ozkan, *Appl. Catal. B: Environmental* 128 (2012) 21-30.
- [13] Q. Guo, Y. Liu, *React. Kinet. Catal. Lett.* 92 (2007) 19-25.
- [14] T. Bao, Z. Zhao, Y. Dai, X. Lin, R. Jin, G. Wang, *Appl. Catal. B: Environmental* 119-120 (2012) 62-73.
- [15] A. Trovarelli, "Catalysis by Ceria and Related Materials", Imperial College Press, Londres 2002
- [16] J. Wang, M. Shen, J. Wang, J. Gao, J. Ma, S. Liu, *Catal. Today* 175 (2011) 65-71.
- [17] J. Y. Luo, M. Meng, X. Li, X.G. Li, Y.Q. Zha, T.D. Hu, Y.N. Xie, J. Zhang, *J. Catal.* 254 (2008) 310-324.
- [18] G. Ranga Rao, B. Gopal Mishra, *Bulletin Catal. Soc. India* 2 (2003) 122-134.
- [19] L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G. Deganello, *Appl. Catal. B: Environmental* 66 (2006) 217-227.
- [20] Z. Zhao, R. Jin, T. Bao, H. Yang, X. Lin, G. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 4774-4786.
- [21] A. Alvarez, S. Ivanova, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Appl. Catal. A: General* 431-432 (2012) 9-17.
- [22] M. Alvarez, T. López, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, M.I. Domínguez, M. Montes, P. Quintana, D.H. Aguilar, R.D. González, *Appl. Catal. B: Environmental* 73 (2007) 34-41.
- [23] J. Liu, Z. Zhao, J. Wang, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, Q. Yang, *Appl. Catal. B: Environmental* 84 (2008) 185-195.
- [24] P. Burroughs, A. Hamnet, A.F. Orchard, G. Thornton, *J. Chem. Soc. Dalton* (1976) 1686-1698.

- [25] J.P. Holgado, R. Álvarez, G. Munuera, *Appl. Surf. Sci.* 161 (2000) 301-315.
- [26] J. Swiatowska, V. Lair, C. Pereira-Nabais, G. Cote, P. Marcus, A. Chagnes, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 9110-9119.
- [27] S.C. Petitto, E.M. Marsh, G.A. Carson, M.A. Langell, *J. Molec. Catal. A: Chemical* 281 (2008) 49-58.
- [28] S. Hamoudi, F. Larachi, A. Adnot, A. Sayari, *J. Catalysis* 185 (1999) 333-344
- [29] M.A. Vuurman, D.J. Stufkens, A.Oskam, G. Deo, I. E. Wachs, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92(17) (1996) 3259-3265.
- [30] G. Sedmak, S. Hocevar, J. Levec, *J. Catal.* 213 (2003) 135-150.
- [31] C.S. Polster, H. Nair, C.D. Baertsch, *J. Catal.* 266 (2009) 308-319.
- [32] E. Banús, V. Milt, E.E. Miró, M.A. Ulla, *Appl. Catal. A: Gen.* 362 (1-2) (2009) 129-138.

CAPÍTULO V. CATALIZADORES MnCoCe

Catalizadores en polvo y estructurados

Preparación

Evaluación Catalítica

Caracterización Físicoquímica

5. Catalizadores MnCoCe

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos con catalizadores preparados por precipitación conjunta de Mn, Co y Ce, que dieron lugar a sistemas MnCoCeOx.

El objetivo fue el estudio del agregado de Mn en distintas concentraciones y su efecto sobre la actividad catalítica en la reacción de COPrOx.

Los óxidos mixtos MnOx-CeO₂ mostraron ser catalizadores efectivos para la eliminación de diversos contaminantes. Por ejemplo, fueron empleados en la oxidación de fenoles [1] o en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles [2].

En diferentes sistemas catalíticos se ha observado que la incorporación de iones de manganeso en la red del CeO₂ mejora la capacidad de almacenamiento de oxígeno, así como la movilidad del oxígeno en la superficie de los óxidos mixtos [3]. Además, las propiedades catalíticas de los materiales basados en Mn son atribuidas a la capacidad que tiene este metal de formar óxidos de diferentes estados de oxidación [4,5]. Debido a esta característica es capaz de actuar como agente oxidante o reductor en sistemas redox [6].

Puntualmente, en la reacción de oxidación preferencial de CO, Zhang et al [7] encontraron un incremento en la ventana de temperatura para la máxima conversión de CO, como así también una mejora de la estabilidad de catalizadores de Co₃O₄ promovidos con Mn.

En este sentido Zhao et al. [8] añadieron Co₃O₄ a un sistema Ce_xMn_{1-x}O₂ y obtuvieron muy buenos resultados en la reacción de COPrOx. Guo et. al [9,10] también investigaron sistemas compuestos por óxidos mixtos del tipo CoMnCeOx y hallaron excelentes valores de conversión de CO y muy buena estabilidad en catalizadores con contenidos de cobalto elevados.

Los catalizadores de este capítulo se prepararon con 10 % (P/P) de Co, mientras que la cantidad de Mn se modificó en diferentes proporciones. En este sentido, se analizó la influencia de distintas concentraciones de Co, Mn y Ce sobre las propiedades de los catalizadores. Para ello se utilizaron las técnicas clásicas de caracterización como DRX y TPR. Se analizó la superficie de los sólidos mediante XPS. Por otro lado, los catalizadores

se caracterizaron mediante espectroscopia Laser Raman, y además se analizó la evolución de las distintas especies presentes en condiciones “operando”.

El comportamiento de los mismos se evaluó en la reacción de oxidación preferencial de CO. Asimismo, se estudió la estabilidad del catalizador más activo durante 75 horas de reacción agregando 20 % de CO₂ a la alimentación tradicional.

Adicionalmente, se caracterizó un monolito preparado a partir de la formulación MnCoCeOx que había resultado más activa.

5.1. Catalizadores en polvo

5.1.1 Preparación de Catalizadores

Los catalizadores MnCoCe fueron sintetizados por el método co-precipitación. Para llevar a cabo esta preparación se colocaron soluciones de nitrato de manganeso [Mn(NO₃)₂·4H₂O, Aldrich 99,9 %], nitrato de cobalto [Co(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich] y nitrato de cerio [Ce(NO₃)₃·6H₂O, Aldrich 99,9 %] en un recipiente con agitación continua. La composición de las soluciones se determinó de forma tal de lograr 10 % de Co y relaciones molares Mn/Co iguales a 1/8, 1/4, 1/1 y 4/1. Luego se agregó lentamente hidróxido de amonio [NH₄(OH), Ciccarelli] para precipitar las especies de Mn, Co y Ce, y se mantuvo en agitación durante dos horas, a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se filtró y se lavó con abundante agua desionizada, y luego se lo secó en estufa a 110 °C toda la noche. Posteriormente, los sólidos se calcinaron en flujo de aire a 450°C durante cuatro horas.

Los catalizadores resultantes fueron denominados MnCoCe(1/8), MnCoCe(1/4), MnCoCe(1/1) y MnCoCe(4/1), donde las fracciones entre paréntesis representan las relaciones molares Mn/Co. También se prepararon muestras bi-componentes MnCe y MnCo utilizando el mismo método. La muestra CoCe, previamente obtenida en el capítulo anterior, cuyo contenido de cobalto era de 10 % (P/P), se utilizó a modo de comparación.

5.1.2. Evaluación Catalítica

La reacción de Oxidación Preferencial de CO fue llevada a cabo en un sistema de flujo, a presión atmosférica. Los catalizadores en polvo fueron ubicados en un reactor tubular de cuarzo, de 8 mm de diámetro interno. La composición de la corriente gaseosa que se alimentó al reactor fue: 1 % CO, 1 % O₂, 40 % H₂ y balance en He. La relación de masa de catalizador a caudal total empleada fue 2.1 mg cm⁻³ min.

La Figura 1 muestra las curvas de conversión de CO (A) y la selectividad del O₂ a la reacción de formación de CO₂ (B) de los catalizadores MnCoCe preparados con diferentes relaciones Mn/Co, como así también los catalizadores CoCe y MnCe.

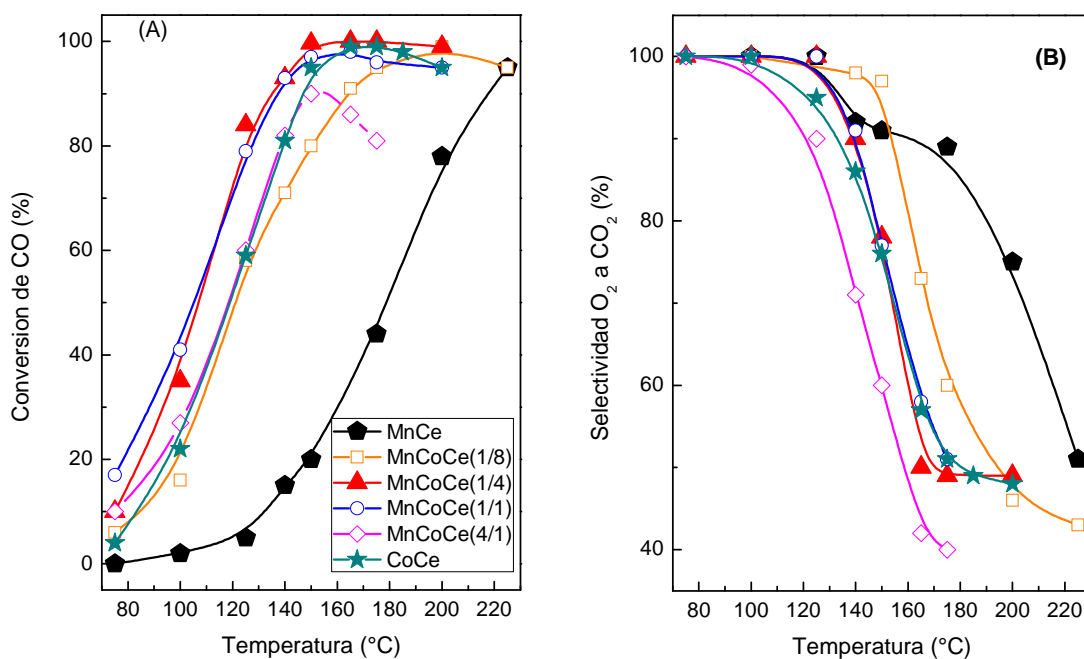


Figura 1. Evaluación catalítica de catalizadores MnCoCe, MnCe y CoCe. (A) Conversión de CO, (B) Selectividad de O₂ a CO₂.

A temperaturas relativamente bajas (<125°C), la adición de Mn con relaciones Mn/Co de 1/4 y 1/1, mejoró considerablemente la conversión de CO, si se compara con el catalizador CoCe.

En la Tabla 1 se detallan los valores de conversión y selectividad alcanzados por los catalizadores a distintas temperaturas.

Tabla 1. Conversión de CO (Xco) y Selectividad (S) a distintas temperaturas

Catalizador	100 °C		125 °C		140 °C		150 °C		175 °C		200 °C	
	Xco	S	Xco	S	Xco	S	Xco	S	Xco	S	Xco	S
MnCoCe(1/8)	16	100	58	100	71	98	80	97	95	60	98	46
MnCoCe(1/4)	35	100	84	100	93	90	100	78	100	49	99	49
MnCoCe(1/1)	41	100	79	100	93	91	97	77	96	51	96	50
MnCoCe(4/1)	27	100	60	90	82	71	90	60	81	40	n.d.	n.d.
MnCe	2	100	5	95	15	92	20	76	40	51	78	48
CoCe	22	100	59	100	81	86	95	91	99	91	95	51

El catalizador más activo, MnCoCe(1/4) alcanzó 100 % de conversión de CO a 150 °C, permaneciendo prácticamente constante hasta 200 °C. La selectividad a 150 °C fue de 80 %, y luego, decayó con el incremento de la temperatura.

El catalizador MnCoCe(1/1), con contenido de manganeso y cobalto similares, también resultó muy activo, alcanzando conversión casi completa a 150-175°C. La curva de selectividad fue similar a la de la muestra MnCoCe(1/4). A bajas temperaturas, la selectividad fue de 100% hasta 125 °C, la cual decreció con el aumento de la temperatura. Un punto óptimo sería 140 °C, donde la conversión y la selectividad alcanzaron 93 % y 91 %, respectivamente.

Para el catalizador CoCe previamente estudiado, la conversión fue casi 100 %, pero a una temperatura algo superior a la de los catalizadores MnCoCe(1/4) y MnCoCe(1/1), esto es, entre 165-185°C. Por lo tanto, esto confirma el efecto benéfico del agregado de Mn como promotor.

El catalizador MnCoCe(1/8), que posee un menor contenido de manganeso, fue también muy activo en un intervalo muy amplio de temperatura, mostrando una conversión de CO cercana a 95 %, entre 175 y 225 °C. La forma de la curva de selectividad fue similar a la de los otros catalizadores. A 150 °C, cuando la conversión de CO era de 80 %, la selectividad se encontraba alrededor de 97 %, y luego la curva continuó con la misma tendencia.

El catalizador con mayor contenido de Mn, MnCoCe(4/1), alcanzó su máxima conversión (90 %) a 150 °C, y luego esta decreció con el aumento de la temperatura. Más allá que la conversión alcanzada fue significativamente inferior a la de los otros catalizadores, la

selectividad también mostró valores menores a baja temperatura. Una de las razones por la cual este catalizador con alto contenido de manganeso resultó menos activo probablemente se deba a que los centros activos de cobalto podrían estar cubiertos por el manganeso.

Comparando estos resultados con los de Zhao et al. [8], ellos también reportaron muy buen desempeño catalítico utilizando catalizadores $\text{Co}_3\text{O}_4(20\%)/\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$, alcanzando varios de ellos 100 % de conversión entre 130-200 °C.

Por otro lado, la muestra sin cobalto reportó el comportamiento más pobre dentro de este grupo de catalizadores estudiados. La conversión alcanzó un valor máximo de 95 %, pero a 225 °C y la selectividad también mostró un comportamiento decreciente con el aumento de la temperatura. Esto permite afirmar que si bien el Mn y el Ce son elementos con alta capacidad redox, es necesaria la presencia de cobalto como centro activo para la reacción de COPrOx.

Estudio de la estabilidad en el tiempo y del efecto de la adición de CO_2 a la alimentación

Por lo general en el proceso de producción de hidrógeno a partir de reacciones de reformado, la etapa que antecede a la COPrOx es la reacción de Water Gas Shift, donde se incrementan tanto la concentración de H_2 como la de CO_2 . Con el fin de acercar al catalizador a condiciones más reales de operación, donde la alimentación al reactor de oxidación preferencial contiene alrededor de 20 % de CO_2 , se adicionó este reactivo a la alimentación.

Este estudio se llevó a cabo sobre el catalizador más activo, MnCoCe(1/4), a 175 °C y con 1 % CO, 1 % O_2 , 40 % H_2 , 20 % CO_2 y balance en He.

Se evaluó la estabilidad en el tiempo, manteniendo estas condiciones durante 80 h. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2, en la cual se observa que luego de este

periodo de tiempo de reacción, el catalizador mantuvo 95 % de conversión, mientras que la selectividad aumentó levemente de 50 a 60 %.

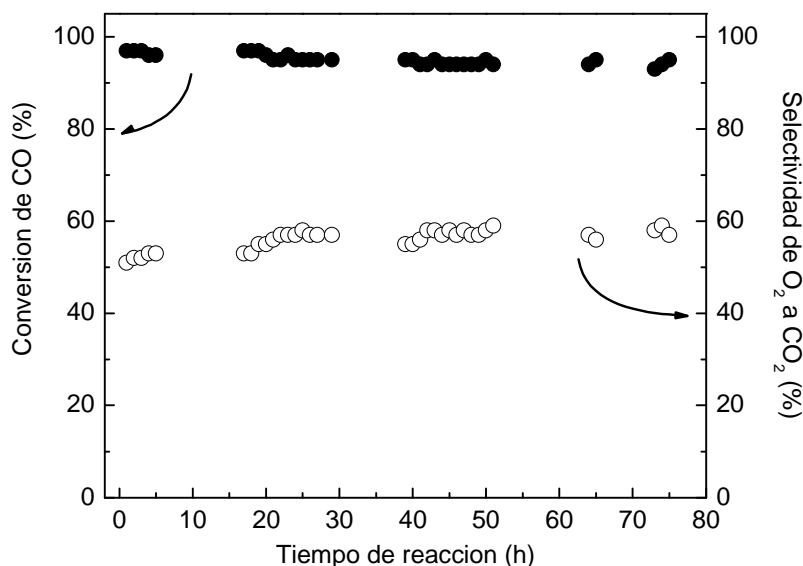


Figura 2. Estabilidad en el tiempo, catalizador MnCoCe(1/4), 175°C. Condiciones de reacción: 1% CO, 1% O₂, 40 % H₂, 20 % CO₂, He. Masa catalizador 200 mg. Caudal total: 95 cm³·min⁻¹.

Al finalizar este experimento, el catalizador usado se analizó mediante espectroscopia Laser Raman, y no se detectaron señales asociadas a formación de especies carbonososas. En este sentido, Guo et al. [9,10] mostraron que sus catalizadores Mn-Co-Ce, con mayor contenido de cobalto alcanzaron conversión total de CO entre 80-180 °C. Sin embargo, estos catalizadores sufrieron una desactivación antes de 24 horas de reacción cuando alimentaban CO₂ junto a la mezcla reaccionante. Los autores atribuyeron esta desactivación a la formación de especies carbonososas.

Estudio de la estabilidad en el tiempo y del efecto de la adición de CO₂ y H₂O a la alimentación

Este estudio tuvo como finalidad analizar la influencia del H₂O a la corriente de alimentación, junto con CO₂.

En la Figura 3 se muestran las curvas de conversión y selectividad obtenidas con el catalizador MnCoCe(1/4) a 175 °C y con un contenido de H₂O y CO₂ de 10 y 20 %, respectivamente.

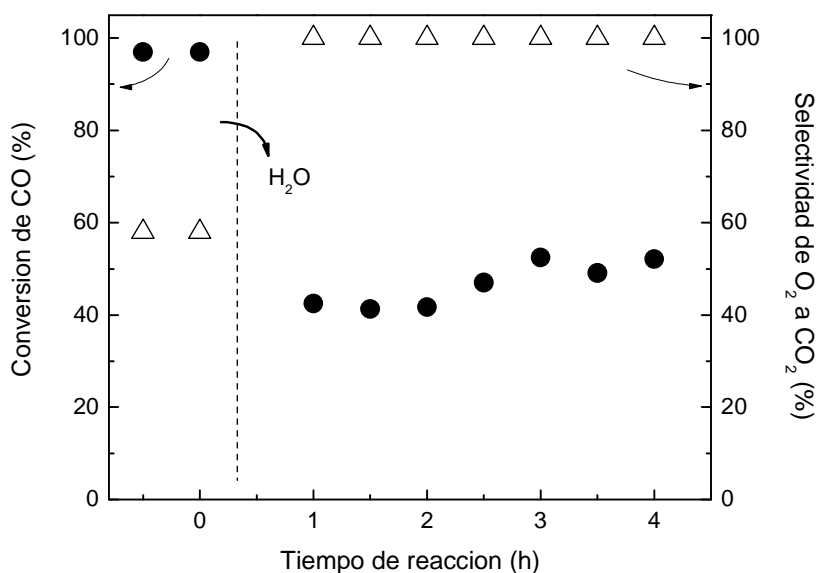


Figura 3. Estabilidad en el tiempo, catalizador MnCoCe(1/4), 175°C. Condiciones de reacción: 1% CO, 1% O₂, 40 % H₂, 20 % CO₂, 10 % H₂O, He. Masa catalizador 200 mg. Caudal total: 95 cm³·min⁻¹.

Puede observarse en la Figura 3 que inmediatamente después de adicionar agua a la corriente de alimentación, la conversión de CO mostró una abrupta caída, al pasar de 95 % a 43 %, mientras que la selectividad resultó 100 %. Además, la figura muestra que luego de cuatro horas de reacción en condiciones húmedas, la conversión no logró recuperarse, posiblemente porque el agua desactivó los centros activos.

5.1.3 Caracterización Fisicoquímica

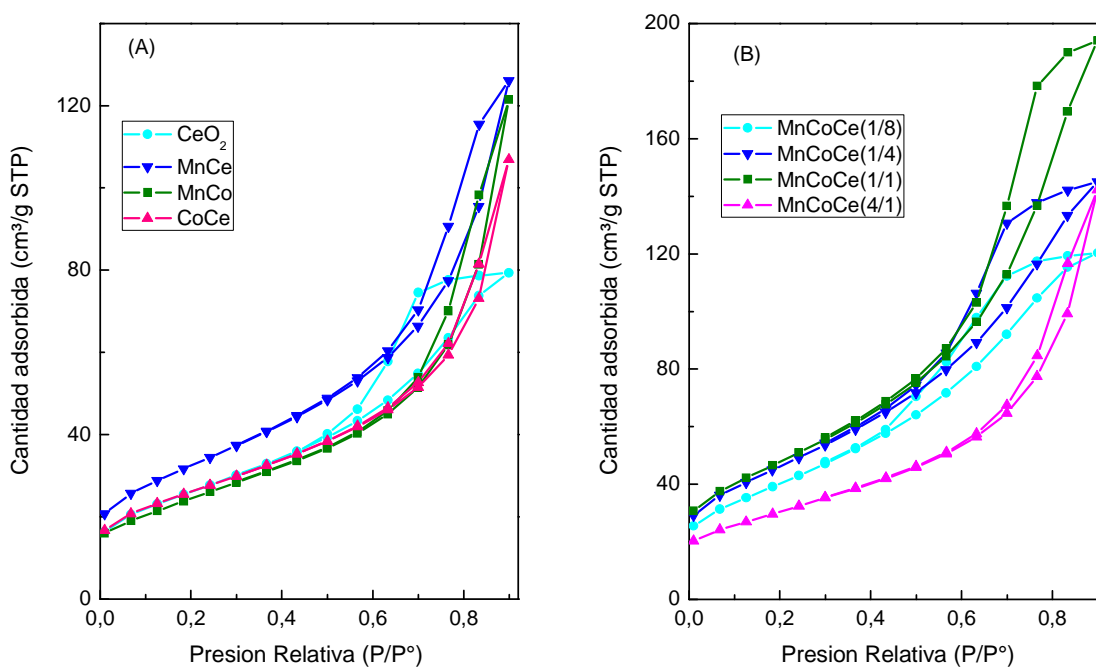
Los resultados obtenidos del análisis químico y textural se muestran en la Tabla 2.

El área superficial de los catalizadores fue determinado a través de las isothermas de adsorción y desorción de N₂ a -196 °C. Además el volumen y el diámetro de poro fueron calculados por el método BJH.

Tabla 2. Análisis químico y textural de los catalizadores MnCoCe

Catalizador	Mn (% P/P)	Co (% P/P)	Ce (% P/P)	A_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (Å)
CeO ₂	-	-	-	93	0.13	52
CoCe	-	8.4	72	92	0.16	78
MnCoO	14.6	66.1	-	87	0.19	81
MnCeO	0.9	-	31.0	115	0.20	70
MnCoCeO(1/8)	1.1	10.2	26.6	145	0.20	48
MnCoCeO(1/4)	2.6	11.0	24.8	165	0.24	52
MnCoCeO(1/1)	9.9	10.4	21.8	171	0.31	59
MnCoCeO(4/1)	43.6	11.2	9.0	108	0.23	78

Las isothermas de adsorción de N₂ realizadas a -196°C presentaron en todos los casos la forma de las isothermas tipo IV reportadas por la IUPAC, las cuales indican que se trata de materiales mesoporosos. Las mismas se muestran en la Figura 4.

**Figura 4.** Isothermas de adsorción/desorción de N₂.(A): CeO₂, MnCe, MnCo y CoCe. (B): catalizadores MnCoCe.

De acuerdo a la IUPAC, los materiales porosos pueden dividirse en tres categorías según el diámetro de poro (D_p) que presentan: microporosos ($D_p < 2$ nm), mesoporosos ($2 < D_p <$

50 nm) y macroporosos ($D_p > 50$ nm), por lo que en este caso todos los materiales están comprendidos dentro de la clasificación de mesoporosos.

Según se indica en la tabla, el área superficial se incrementó al añadir Mn. Este fenómeno puede observarse en la muestra MnCe con respecto a la de CeO_2 . A medida que se incrementaba el contenido de Mn en los catalizadores MnCoCe, el área superficial también aumentaba. Pero en el catalizador con mayor carga de Mn, donde el contenido de este metal es mucho mayor al de cerio, el área disminuyó. En esta muestra, probablemente se segregaron los óxidos de Mn y provocaron la disminución del área.

5.1.3.1 Difracción de Rayos X

La Figura 5 presenta los picos de difracción tanto del soporte CeO_2 , como de los catalizadores CoCe, MnCe, MnCo y MnCoCeOx.

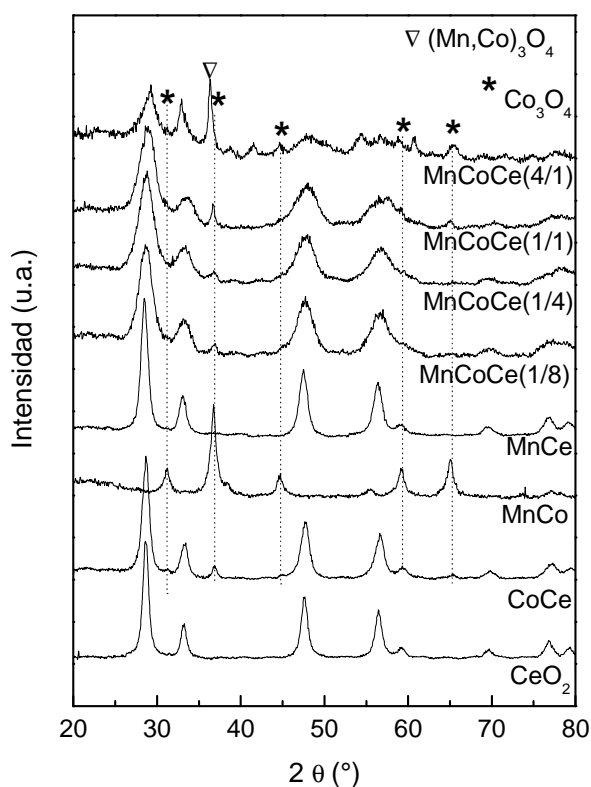


Figura 5. Difracción de Rayos X. Catalizadores MnCoCe, MnCo, MnCe, CoCe y soporte CeO_2 .

El patrón de difracción del CeO_2 mostró los picos característicos del óxido de cerio, con estructura cristalina tipo fluorita a $2\theta = 28.6^\circ, 47.5^\circ, 56.4^\circ, 33.1^\circ, 76.8^\circ, 88.5^\circ, 59.1^\circ, 69.5^\circ, 79.1^\circ$ (JCPDS ISS 34-394).

En el catalizador CoCe, los picos de difracción dominantes corresponden al óxido de cerio, aunque también aparecieron las señales asociadas a la fase Co_3O_4 , cuyos picos principales se encuentran a $2\theta = 36.8^\circ, 31.3^\circ, 65.3^\circ, 59.4^\circ, 44.8^\circ, 38.6^\circ, 55.7^\circ$ y 77.1° . (JCPDS ISS 42-1467).

La muestra MnCo presentó fundamentalmente los picos de difracción correspondientes al óxido de cobalto (Co_3O_4) y no se detectaron señales asociadas a especies de Mn. Por otro lado, en MnCe sólo fueron observadas las señales asociadas al CeO_2 , probablemente porque el manganeso se encontraba presente con una muy baja carga.

Los catalizadores MnCoCe mostraron patrones de difracción diferentes debido a las distintas fases que existen en cada uno de ellos, producto de la concentración relativa de cada elemento en cada muestra.

En el catalizador MnCoCe(1/8) se observó un ensanchamiento en los picos de difracción asociados al CeO_2 . Este resultado podría indicar que la estructura del óxido de cerio está distorsionada por la inserción de iones de manganeso a la red, no obstante la estructura tipo fluorita del CeO_2 se mantuvo [11].

Además, en la señal principal del CeO_2 ($2\theta = 28.6^\circ$) apareció una asimetría asociada con una formación incipiente de una fase tipo espinela mixta $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$, la cual posee un pico característico a $2\theta = 36.4^\circ$ (PDF 18-408). Igualmente, el pico principal de esta fase ($2\theta = 36.4^\circ$) se halló próximo al pico principal de Co_3O_4 ($2\theta = 36.8^\circ$). El difractograma correspondiente al catalizador con $\text{Mn}/\text{Co}=1/4$ tuvo similares características al catalizador anterior.

En MnCoCe(1/1), los picos a 28.7° y 36.7° podrían pertenecer a una formación incipiente de la espinela mixta $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$. Con el aumento del contenido de Mn, el pico a 28.6° se desplazó hacia 28.7° en los catalizadores MnCoCe(1/4) y MnCoCe(1/1), respectivamente.

Por otro lado, el ensanchamiento de los picos podría deberse también a un menor grado de cristalinidad o a una disminución en el tamaño de partícula.

Por último, en el catalizador con mayor contenido de manganeso, MnCoCe(4/1), se observó que la espinela mixta $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ se encontraba más desarrollada. Los picos de difracción a 29.3, 32.9, 36.3 y 44.6° confirmaron la presencia de esta fase. Sin embargo, las fases Co_3O_4 y $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ podrían coexistir en este catalizador.

Formulaciones similares de sistemas CoMnCe preparados con distintas proporciones de los elementos constitutivos mostraron la co-existencia de dos fases, Co_3O_4 y CeO_2 [8,12]. Por otro lado, muchos otros estudios propusieron la formación de una solución sólida $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ en óxidos bimetálicos MnCoOx preparados por diferentes métodos [7,13].

5.1.3.2 Reducción a temperatura programada

Como se ha mencionado en el capítulo anterior, la reducción del óxido de cerio ocurre generalmente en dos regiones de temperatura. La primera se encuentra entre 200-600 °C, con un máximo de temperatura alrededor de 500 °C, y la segunda está comprendida entre 700-1000 °C y un máximo alrededor de 850 °C. Estas dos regiones se atribuyen a la reducción superficial y volumétrica, respectivamente del óxido de cerio [14].

Por otro lado, la reducción de Co_3O_4 se produce por un proceso gradual, el cual se completa con el cobalto metálico. Por lo general el perfil de reducción consta de dos picos consecutivos en el rango 200-450 °C, los cuales están asociados a la reducción de $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ y $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$, respectivamente [8].

La Figura 6 muestra el perfil de reducción del catalizador CoCe, preparado por co-precipitación, junto al del CeO_2 .

En la muestra CoCe, se observaron dos picos bien definidos, cuyos máximos de reducción se encontraban a 283 °C y 365 °C, los cuales fueron asociados a la reducción de $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ y $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$, respectivamente. Un pequeño pico a 146 °C podría corresponder a la presencia de Co_3O_4 altamente disperso en soporte, tal como lo observaron Zhao et. al [8]. El pico a 470 °C del perfil del CeO_2 se vinculó a la reducción de la ceria superficial, mientras que

entre 750-900°C se detectó una señal de reducción poco intensa que correspondía a la reducción ceria volumétrica. El consumo de hidrógeno registrado en cada catalizador se muestra en la Tabla 3.

Tabla 2. Resultados de TPR

Catalizador	Rango de Temp. (°C)	Contenido metálico (μmol) ^a			Consumo H ₂ (μmol)	H ₂ /(Co+Mn+Ce)
		Co	Mn	Ce		
CeO ₂	250 - 550	-	-	581	44.98	0.077
	600 - 900				26.00	0.045
CoCe	100 - 600	154	-	560	256.2	0.358
	600 - 900				20.6	0.029
MnCo	150 - 370	1128.4	267.3	-	357.6	0.256
	370 - 640				754.1	0.540
MnCe	200 - 475	-	17.1	221.7	36.4	0.152
	650 - 900				23.1	0.097
MnCoCe(1/8)	100 - 430	173.1	20.0	189.8	176.2	0.460
	430 - 650				78.8	0.206
	650 - 900				43.4	0.113
MnCoCe(1/4)	100 - 375	188.2	47.7	178.4	145.8	0.352
	375 - 680				138.7	0.335
	680 - 900				30.1	0.073
MnCoCe(1/1)	100 - 400	176.7	180.4	155.7	194.7	0.380
	400 - 700				113.7	0.222
	700 - 900				24.9	0.048
MnCoCe(4/1)	100 - 450	192.3	803.1	65.0	457.2	0.431
	550 - 900				145.0	0.137

^a Los valores (μmol de Co, Mn and Ce) fueron determinados por ICP-AES en 100 mg de muestra.

Diversos autores [1,11,15] han reportado que el óxido de manganeso, MnO₂ se reduce en un intervalo de temperatura entre 300-600 °C, mostrando dos picos de reducción. Estos autores han postulado que el MnO₂ se reduce primero a Mn₂O₃ y luego a Mn₃O₄ o MnO. En sistemas MnCeO_x, los picos de reducción se corren hacia menores temperaturas.

La Figura 7 presenta los perfiles de reducción de las muestras MnCo y MnCe.

En MnCo se observaron dos picos bien definidos, a 316 y 486 °C. Como ya fue mencionado, la reducción de los óxidos de manganeso (MnO₂, Mn₂O₃ y Mn₃O₄) puede ocurrir entre 200 y 500 °C [11]. Por lo cual, el pico a 316 °C podría ser asignado a la reducción de Co³⁺ a Co²⁺, y una fracción de MnOx. En tanto que el otro pico se asoció a la

reducción de Co^{2+} a Co^0 y $\text{Mn}^{4+}/\text{M}^{3+}$ a Mn^{2+} . De acuerdo al consumo de hidrógeno registrado en el primer pico (Tabla 3), sólo las especies de Co^{3+} de la fase Co_3O_4 fueron reducidas a Co^{2+} ($\text{H}_2/\text{Co}=0.31$). Del consumo total de H_2 se puede concluir que el Co_3O_4 y los óxido de manganeso presentes en el catalizador fueron parcialmente reducidos, con una relación molar $\text{H}_2/(\text{Co}+\text{Mn})=0.8$.

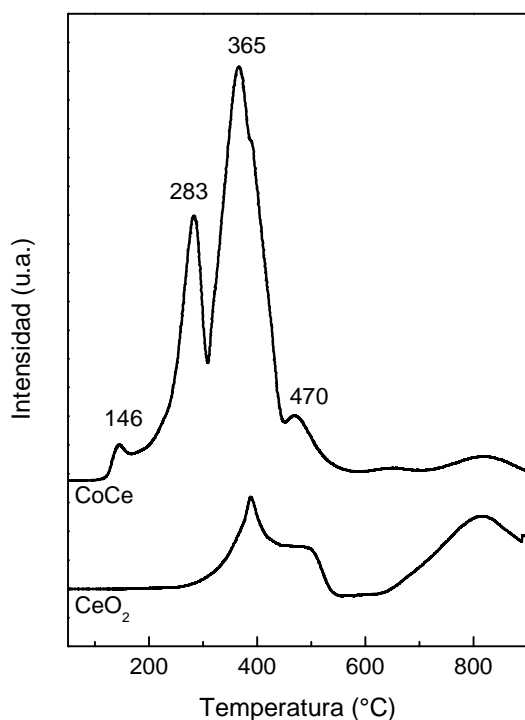


Figura 6. Reducción a Temperatura Programada de CeO_2 y CoCe .

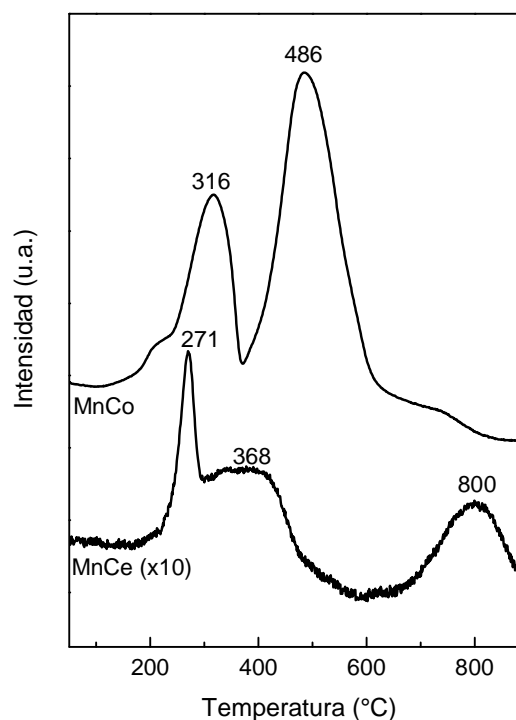


Figura 7. Reducción a Temperatura Programada de MnCe y MnCo .

Por otro lado, el perfil de MnCe mostró un pico angosto a $271\text{ }^\circ\text{C}$ y otro más amplio $368\text{ }^\circ\text{C}$ que se asignó a la reducción de las especies $\text{Mn}^{4+} / \text{Mn}^{3+}$ a Mn^{2+} incorporada en la estructura de CeO_2 . Teniendo en cuenta que el total de especies Mn^{4+} se redujeron a Mn^{2+} por debajo de $600\text{ }^\circ\text{C}$, el consumo de H_2 en la región de $200\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ (Tabla 2) sugirió que el 17 % de las especies Ce^{4+} de la superficie se redujeron a Ce^{3+} . Mientras que en el pico ancho centrado a $800\text{ }^\circ\text{C}$, y que fue asociado con la reducción del óxido de cerio volumétrico, se podría incluir la reducción del óxido de manganeso restante.

La Figura 8 muestra los perfiles de reducción correspondientes a los catalizadores MnCoCe(1/8), MnCoCe(1/4) y MnCoCe(1/1). En dicha figura observaron tres zonas de reducción; la primera, en un rango de temperatura entre 150-420°C, la segunda entre 420-650 °C y la tercera entre 650-900 °C. La zona de menor temperatura de reducción comprendió la reducción total de Co_3O_4 y de especies de Mn (MnO_2 ó Mn_2O_3), donde se pudo observar que en los distintos perfiles, las formas de los picos fueron diferentes. Esto indica que existen diversas especies de Mn en cada catalizador cuando se modifica la concentración de manganeso.

Por otro lado, la temperatura de reducción del Co_3O_4 resultó inferior en los catalizadores MnCoCe comparada con el catalizador CoCe, obtenido también por el método de co-precipitación.

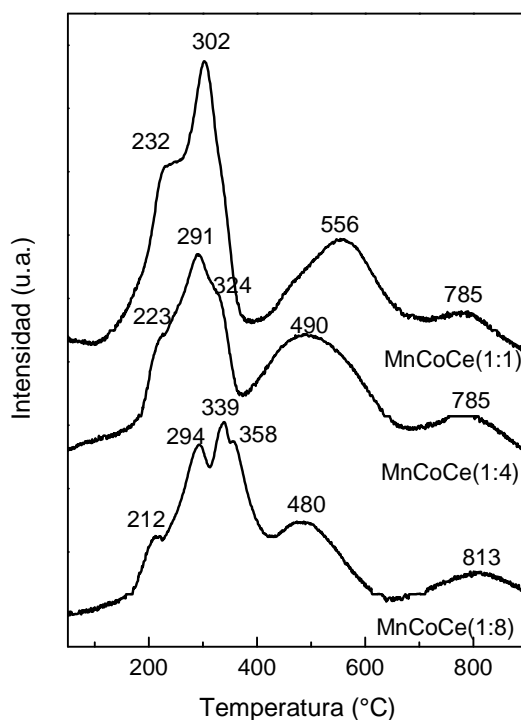


Figura 8. Reducción a Temperatura Programada de catalizadores MnCoCe con Mn/Co=1/8, 1/4 y 1/1.

En la zona de reducción a temperatura intermedia, el máximo del pico de reducción se desplazó a mayores temperaturas a medida que aumentaba la carga de manganeso. Este

pico podría corresponder tanto a la reducción de especies Mn^{3+} ó Mn^{2+} que están contenidas en la espinela $(Mn,Co)_3O_4$, como así también a la reducción de Ce^{4+} superficial. Por último, la zona de mayor temperatura de reducción se correspondió con la reducción de la ceria volumétrica.

En la Figura 9 se muestra el perfil de reducción del catalizador MnCoCe(4/1). Entre 175-450°C aparecieron dos picos solapados, con máximos de reducción a 289°C y 474°C, los cuales correspondieron la reducción de Co_3O_4 y $MnOx$. Mientras que el pico más ancho, con máximo de reducción a 690 °C y con un hombro a 800 °C podría asignarse a la reducción de las especies de Mn contenidas en la espinela mixta $(Mn,Co)_3O_4$ y a especies de CeO_2 difíciles de reducir.

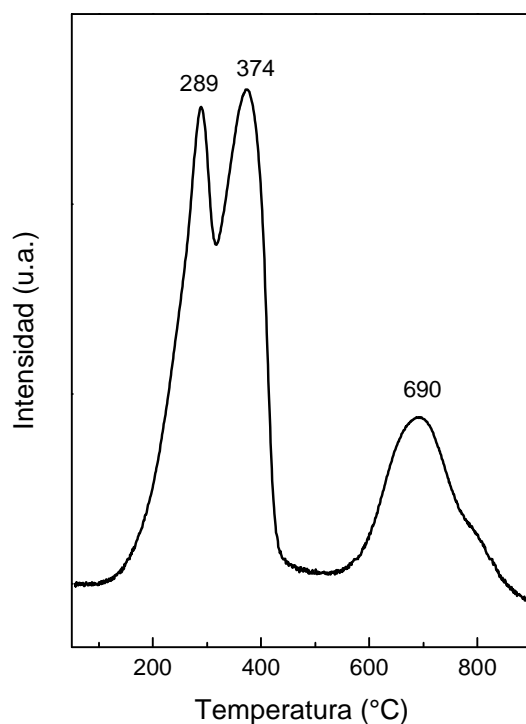


Figura 9. Reducción a Temperatura Programada MnCoCe(4/1).

5.1.3.3 Espectroscopia Laser Raman

En la Figura 10 se muestran los espectros Laser Raman al CeO_2 , y a las muestras MnCe y CoCe. El espectro del óxido de cerio mostró un solo pico a 464 cm^{-1} , que se atribuye al CeO_2 con estructura tipo fluorita. Esta banda se debe a la vibración simétrica de los átomos de oxígeno alrededor de los iones de cerio [16,17].

El espectro correspondiente al MnCe exhibió además del pico principal del CeO_2 , unas señales más débiles alrededor de 250 cm^{-1} y 590 cm^{-1} . De acuerdo a J. Xu et al. [16], para compuestos que contienen cerio, los modos entre $590 - 610 \text{ cm}^{-1}$ pueden ser atribuidos a las vacancias del oxígeno que resultan del reemplazo de iones Ce^{4+} por iones Mn^{2+} o Mn^{3+} . Debido a que los radios iónico del Mn^{2+} y del Mn^{3+} son 0.66 \AA y 0.64 \AA , respectivamente, y puesto que el radio iónico del Ce^{4+} es 0.97 \AA , la estructura simétrica del CeO_2 puede ser deformada y se puede inducir a un cambio en la interacción O-Ce.

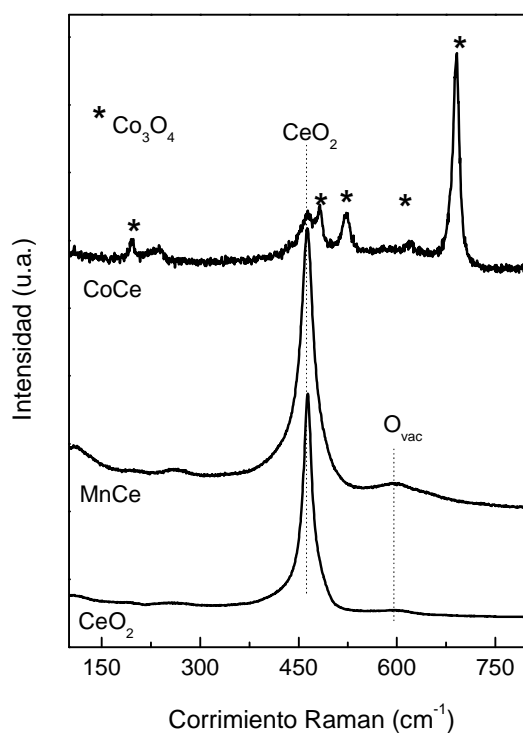


Figura 10. Espectros L. Raman de CeO_2 , MnCe y CoCe.

El espectro de la muestra CoCe presentó además de la señal asociada al CeO_2 , las bandas correspondientes al Co_3O_4 . Aquellas a 193 , 520 y 615 cm^{-1} fueron atribuidos al modo F_{2g} , mientras que las bandas a 475 y 680 cm^{-1} fueron asignados a los modos E_g y A_{1g} , respectivamente [16,18].

La Figura 11 muestra los espectros Raman de los catalizadores MnCoCe, como así también el espectro correspondiente a MnCo. El espectro de MnCo presentó dos señales amplias en el rango $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ y un pico pequeño a 178 cm^{-1} . La señal entre $550\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ presentó un hombro a 660 cm^{-1} y un máximo a 622 cm^{-1} , lo cual indicaría la existencia de dos picos. Estos podrían estar asociados a los picos principales de las especies Co_3O_4 y Mn_3O_4 , respectivamente. Tian et al. [19] reportaron que el Mn_3O_4 exhibe cinco señales Raman: a 660 cm^{-1} con simetría A_{1g} , a 479 cm^{-1} y 375 cm^{-1} con modos de simetría T_{2g} , un pico a 320 cm^{-1} con modo de simetría E_g y una banda a 290 cm^{-1} que corresponde a modo de simetría T_{2g} .

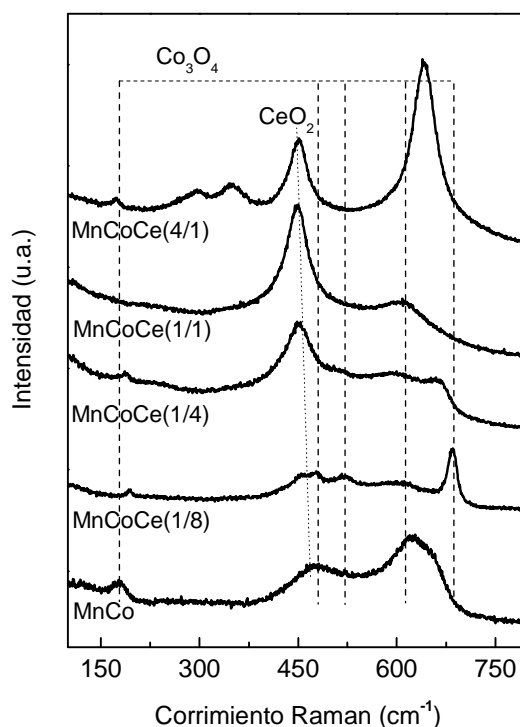


Figura 11. Espectros L. Raman de MnCo y catalizadores MnCoCe.

En los catalizadores MnCoCe se observó un leve corrimiento hacia menores números de onda de la señal asociada al CeO_2 a medida que se incrementaba el contenido de Mn. En este sentido, Hong et al. [20] encontraron resultados similares en muestras Mn- CeO_2 y atribuyeron este efecto a la introducción de iones Mn en la red del cerio. Por otro lado, Han et al. [21] postularon que el corrimiento de la banda del CeO_2 hacia menor número de onda se debía a la presencia de partículas más pequeñas.

En el espectro correspondiente a la muestra MnCoCe(1/8), se observaron claramente las cinco señales características del Co_3O_4 y la banda correspondiente al CeO_2 . A medida que aumentaba el contenido de Mn, las bandas asociadas al Co_3O_4 no se visualizaron de forma clara. En el espectro asociado al MnCoCe(1/4) se detectó una banda ancha a 450 cm^{-1} , que corresponde al CeO_2 . Además se observó un hombro a 664 cm^{-1} que fue asignado al pico principal de Mn_3O_4 , una señal ancha y débil, con máximo a 590 cm^{-1} que podría asociarse tanto a Co_3O_4 como a Mn_3O_4 y un pico pequeño a 188 cm^{-1} , el cual fue asignado a Co_3O_4 . Es probable que haya ocurrido una sustitución de iones Co por iones Mn para formar una fase mixta de $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$.

En el espectro correspondiente al catalizador MnCoCe(1/1) se observó una banda muy intensa a 450 cm^{-1} . Esta banda fue asociada al CeO_2 , y puesto que la misma resultó considerablemente mucho más intensa que restantes señales, podría indicar una mayor interacción Mn-Ce. En el espectro se observó también una señal muy débil a 609 cm^{-1} , que podría indicar la formación de una fase mixta Co,Mn.

Tal como fue sugerido por difracción de Rayos X, en estas muestras se propuso la presencia de la especie $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ y la coexistencia de distintas fases.

En el espectro Raman del catalizador con mayor contenido de Mn, además de un pico a 450 cm^{-1} asociado al CeO_2 se visualizó una señal muy amplia e intensa con máximo a 641 cm^{-1} , y otras tres señales a 348 , 297 y 174 cm^{-1} . La señal a 641 fue asociada tanto al pico principal de la fase Mn_3O_4 como a la fase Mn_2O_3 . Las bandas a menores números de onda fueron asociadas a la fase Mn_3O_4 . Es probable también que en este catalizador exista una mezcla de fases, y que además, la espinela $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ también se encuentre presente.

En resumen, los catalizadores estudiados en este capítulo basados en MnCoCe presentaron un muy buen desempeño catalítico, incluso superior a los reportados en los capítulos anteriores, Co/ZrO₂ y Co/CeO₂. Se ha determinado que el Mn tiene un efecto benéfico, sobre todo porque amplía la ventana de temperatura con la máxima conversión, que en muchos de los catalizadores es de 100 %.

De acuerdo a lo analizado con las diferentes técnicas, se detectó nuevamente la presencia de la especie Co₃O₄, y en los catalizadores con mayor contenido de Mn se desarrolló de manera incipiente una espinela mixta del tipo (Mn,Co)₃O₄. Además es muy probable que algunos iones de Mn se hayan introducido en la red del óxido de cerio, debido al ensanchamiento de las señales principales del mismo en los difractogramas de los catalizadores MnCoCe.

La elevada actividad catalítica fue promovida por la presencia del Mn. Su posibilidad de atravesar distintos estados de oxidación facilitó la oxidación de especies de Co, las cuales se reducen al reaccionar con el CO y el H₂. Sin embargo, cuando la carga de Mn fue muy elevada, como es el caso del catalizador MnCoCe(4/1), su efecto ya no sería beneficioso, probablemente porque cubre a los centros activos de cobalto. Por otro lado, el incremento del área superficial en los catalizadores MnCoCe con relaciones molares Mn/Co= 1/8, 1/4 y 1/1 también mostró mejoras en los resultados catalíticos de esos catalizadores.

5.1.3.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

La superficie de los catalizadores oxidados fue analizada mediante XPS. Se midieron las regiones correspondientes a Co 2p, O 1s, Ce 3d, Mn 2p, Mn 3s y C 1s como referencia (EE= 284.6 eV).

Además se seleccionó al catalizador MnCoCe(1/8), el cual fue previamente reducido in situ a 300 °C en la cámara de reducción del instrumento durante 10 minutos.

También se estudió la superficie del catalizador MnCoCe(1/4) que había sido utilizado durante 75 horas de reacción.

Para llevar a cabo los análisis de XPS sobre los catalizadores MnCoCe se utilizaron los dos ánodos del instrumento, Al ($h\nu=1486.6$ eV) y Mg ($h\nu=1253.6$ eV). Al utilizar la fuente de Al se observó una interferencia de las señales del espectro Auger del Mn LMM en la región Ce3d, lo cual dificulta el análisis en esta región. Pero por otro lado, al utilizarse la fuente de Mg $K\alpha$ ($h\nu=1253.6$ eV), el espectro Auger del O KLL afecta notablemente la región Co 2p. A pesar de este hecho, se realizaron análisis utilizando la fuente de Mg con el fin de estudiar la región Ce 3d sin interferencias.

En la Figura 12 se presentan los espectros de la región Co 2p_{3/2} correspondientes a los catalizadores MnCoCe y al catalizador CoCe.

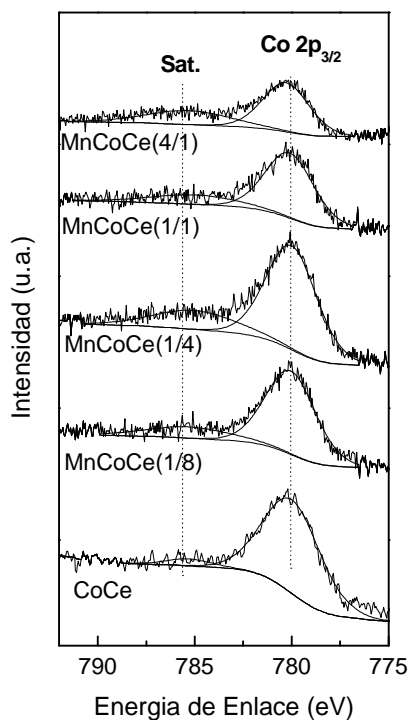


Figura 12. XPS en la región Co 2p_{3/2}. Espectros de catalizadores MnCoCe y CoCe.

El espectro de la región Co 2p_{3/2} correspondiente al catalizador MnCoCe(1/8) presentó el pico principal a 780.0 ± 0.1 eV ($fwhm= 3.0$ eV) y un pico satélite centrado a 785.3 eV. La intensidad de este fue relativamente baja, y su relación con la del pico principal

($I_{\text{sat}}/I_{\text{Co}2p_{3/2}}$) fue menor a 0.26 (Tabla 4), lo cual indica que Co^{3+} es la especie predominante en la superficie [22,23].

Tabla 3. Resultados XPS en la región Co 2p

Catalizador	Energía de Enlace (eV)		$I_{\text{sat}}/I_{\text{Co}2p_{3/2}}$
	Co2p _{3/2}	Satélite	
MnCoCe(1/8)	780.0 (3.0) ^a	785.3 (5.0)	0.22
MnCoCe(1/8) redu	779.7 (3.2)	784.5 (5.9)	0.72
MnCoCe(1/4)	780.0 (3.1)	785.0 (5.0)	0.26
MnCoCe(1/4) ^b Usado 100 h	780.3 (3.3)	785.4 (5.5)	0.53
MnCoCe(1/1)	780.1 (3.0)	785.0 (5.2)	0.25
MnCoCe(4/1)	780.3 (2.8)	785.3 (5.1)	0.52
MnCo	780.3 (3.7)	785.3 (5.3)	0.07
CoCe	780.0 (3.5)	785.3 (2.7)	0.11

^a fwhm, ^b muestra utilizada luego de 100 h de reacción

Como ya fue mencionado en los capítulos anteriores, la espinela Co_3O_4 contiene dos distintos tipos de iones de cobalto; Co^{2+} y Co^{3+} , en coordinación tetraédrica y octaédrica, respectivamente, la cual estaba presente en la superficie de MnCoCe (1/8), (1/4) and (1/1), como fue reportado previamente por DRX. Por otro lado, se había propuesto la existencia de una fase $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ donde es posible que algunos iones de Mn reemplacen a Co^{3+} en el óxido Co_3O_4 para formar una espinela mixta.

Sin embargo, en el catalizador con mayor contenido de cobalto, MnCoCe (4/1), la relación de intensidades en la región Co 2p_{3/2} entre el satélite y el pico principal ($I_{\text{sat}}/I_{\text{pico}}$) resultó 0.52, indicando una elevada concentración de Co^{2+} en la superficie del catalizador.

La Figura 13, muestra los espectros de Mn 2p (A) y Mn 3s (B) correspondientes a las muestras MnCoCe y MnCo.

El espectro de Mn 2p está compuesto un acoplamiento spin-orbital Mn 2p_{3/2} – Mn 2p_{1/2}, cuyas señales principales se encuentran alrededor de 641 eV y 652.5 eV, respectivamente. Ambos picos mostraron una asimetría que sugiere la presencia de dos componentes en cada uno (Tabla 5). La diferencia de energía de enlace entre los picos Mn 2p_{1/2} – Mn 2p_{3/2} fue aproximadamente 11.5 eV (fwhm=3.1 ± 0.1 eV). El componente principal del pico Mn

$2p_{3/2}$, a 641.2 eV en el catalizador MnCoCe(1/8) fue asociado con las especies Mn^{3+} , el cual se desplazó a mayor energía de enlace a medida que se incrementaba el contenido de Mn. El otro componente, a 644.9 eV fue asignado a especies de Mn^{4+} , y este valor decreció levemente a medida que la carga de Mn aumentaba. No obstante, los valores reportados en la literatura para los óxidos de manganeso puros fueron menores. Para MnO , Mn_2O_3 y MnO_2 se reportaron 641.2, 641.8, y 642.2 eV, respectivamente [24,25]. Posiblemente exista una interacción muy fuerte entre los iones de Mn, Co y Ce que tienda a modificar esos valores. En este sentido, algunos autores reportaron valores de energía de enlace muy próximos a 641 y 643 eV para Mn^{3+} y Mn^{4+} , respectivamente, en sistemas Mn-Ce [26,27].

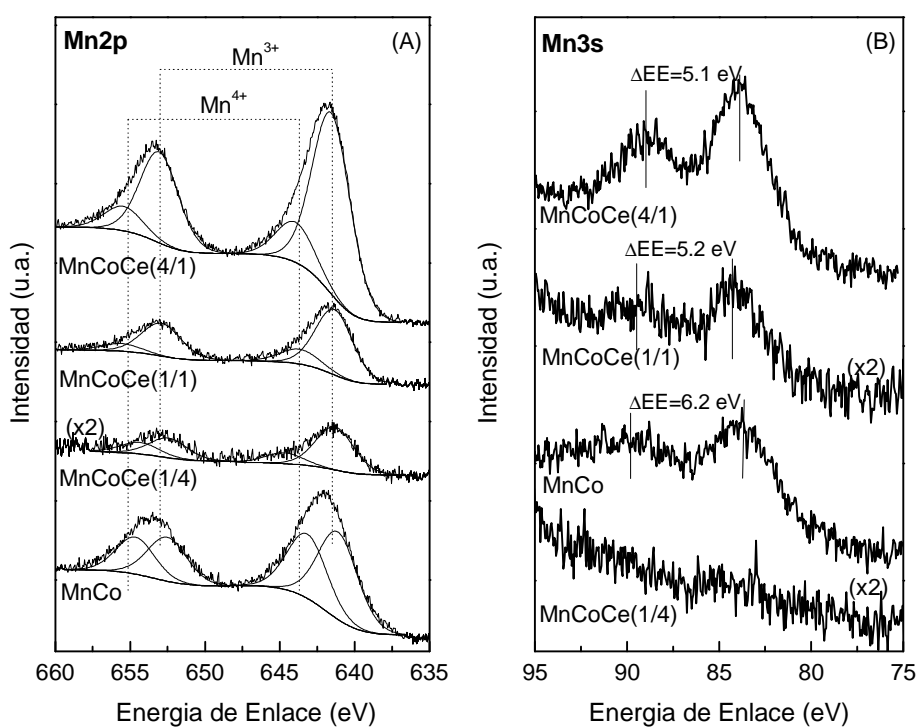


Figura 13. XPS en la región Mn 2p (A) y Mn 3s (B). Espectros de catalizadores MnCo y MnCoCe.

La figura 13 B muestra el espectro en la región Mn 3s de los catalizadores MnCoCe y MnCo.

El análisis de la separación entre los picos observados en la región Mn 3s para óxidos de Mn masivos permitió estudiar el estado de oxidación del Mn.

Tabla 4. Resultados XPS de regiones Mn 2p_{3/2} y O 1s. Relaciones molares

Catalizador	Energía de Enlace (fwhm)/eV		Relación molar superficial		Relacion molar volumétrica	
	Mn2p _{3/2}	O1s	Co/Ce	Mn/Co	Co/Ce	Mn/Co
MnCoCe (1/8)	641.2 (3.1) 77% ^a 644.9 (3.1)	529.3 (2.2) 61% 531.8 (2.9)	0.17	0.26	0.91	0.12
MnCoCe (1/4)	641.3 (3.0) 80% 644.7 (3.0)	529.2 (2.0) 64% 531.3 (2.8)	0.19	0.39	1.06	0.25
MnCoCe (1/4) ^b	641.2 (3.1) 80% 644.8 (3.1)	529.2 (1.9) 53% 531.4 (3.0)	0.22	0.36	1.06	0.25
MnCoCe (1/1)	641.4 (2.9) 86% 643.7 (3.1)	529.3 (2.0) 54% 531.2 (3.2)	0.15	2.2	1.13	1.02
MnCoCe (4/1)	641.6 (3.0) 82% 644.0 (3.0)	529.6 (2.0) 55% 531.9 (3.1)	0.24	7.0	2.96	4.17
MnCe	641.4 (3.1) 71% 644.9 (3.1)	530.0 (2.0) 60% 532.3 (2.7)	-	-	-	-
MnCo	641.1 (3.1) 58% 643.2 (3.1)	530.0 (3.0) 90% 533.7 (2.5)	-	0.44	-	0.24
CoCe	-	529.5 (2.3) 73% 531.9 (2.5)	0.20	-	0.27	-

^a % del componente , ^b muestra utilizada luego de 100 h de reacción

La mayor separación entre los picos (alrededor de 6.2 eV) perteneció a la muestra MnCo. Este valor correspondió a MnO (Mn²⁺), de acuerdo al estudio realizado por Galakhov et al. [28] sobre manganitas.

Por otro lado, los espectros correspondientes a MnCoCe(4/1) y MnCoCe(1/1) mostraron valores de separación entre picos de 5.1 y 5.2 eV, respectivamente, los cuales fueron asociados con valencias del Mn entre 3.0-3.3. En las muestras con menor contenido de Mn, MnCoCe (1/4) and (1/8) no se detectaron las señales pertenecientes al Mn 3s.

La Figura 14 A muestra los espectros O 1s correspondientes a los catalizadores MnCoCe junto a las muestras MnCo, CoCe y CeO₂.

En todos los casos se observó una señal asimétrica, que se ajustó con dos componentes. El pico a 529.3 – 530.0 eV fue asignado al oxígeno de los óxidos de los elementos constituyentes, mientras que los picos a mayor energía de enlace fueron asignados a oxígeno de grupos hidroxilos o iones de oxígeno con baja coordinación [23,29].

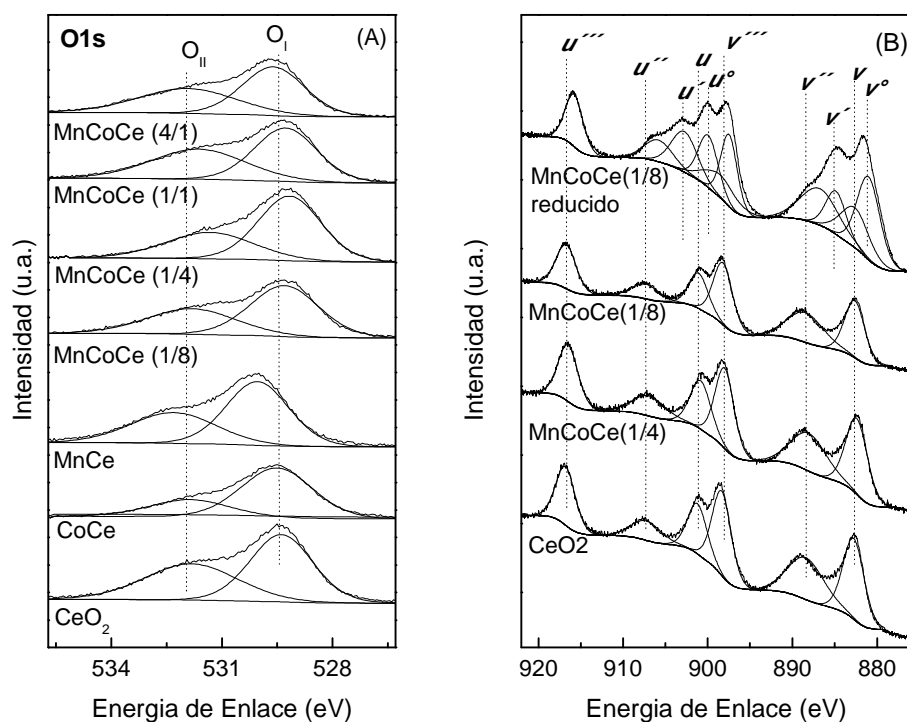


Figura 14. XPS en la región O 1s (A), y en la región Ce 3d (B). Espectro de CeO₂, MnCe, CoCe y catalizadores MnCoCe.

La región 3d Ce también se analizó en las muestras MnCoCe, CoCe, MnCe y CeO₂.

Como se mencionó en el capítulo anterior, el espectro de Ce 3d consta de un acoplamiento spin-orbital Ce 3d_{5/2}-Ce 3d_{3/2}. Según varios autores [30-32] el espectro del CeO₂ se compone con seis picos (tres por cada sub-región), mientras que Ce₂O₃ lo hace con cuatro. En tanto que los picos asociados a Ce 3d_{5/2} se identifican con v, y los asociados a Ce 3d_{3/2} con u.

En las muestras calcinadas sólo se observaron señales asociadas a Ce⁴⁺ y cada espectro se ajustó con los seis picos. En los catalizadores MnCoCe y CoCe, los valores de energía de enlace fueron muy cercanos a los hallados para el CeO₂. Los picos de menor energía de

enlace a 882.7, 888.4 y 898.3 eV, se corresponden con v , v'' y v''' y son característicos de Ce $3d_{5/2}$, mientras que otros tres picos de Ce $3d_{3/2}$ situados en 901.2, 907.3 y 916.8 eV, fueron denominados u , u'' y u''' , respectivamente. Los espectros correspondiente a CeO₂, MnCoCe(1/4) y MnCoCe(1/8) calcinados (Figura 14) presentaron los seis picos mencionados, correspondientes a Ce⁴⁺ del CeO₂.

Sin embargo, cuando el catalizador MnCoCe(1/8) se redujo previamente con un flujo H₂/Ar a 300 ° C en la cámara de tratamiento del espectrómetro, surgieron cuatro picos adicionales asociados a especies de Ce³⁺. El espectro Ce₂O₃ presenta dos picos, v^o y v' a 881.0 y 884.2 eV, respectivamente y pertenecen a Ce $3d_{5/2}$. Mientras que u^o y u' a 898.5 y 902.8 eV corresponden a Ce $3d_{3/2}$.

De acuerdo con las proporciones de superficie calculados a partir de los datos XPS (Tabla 4), la concentración de Co en la superficie de los catalizadores MnCoCe es inferior a la composición volumétrica, mientras que se observa una superficie enriquecida en manganeso.

Por otro lado, el catalizador MnCoCe(1/4) que fue utilizado durante más de 75 h en reacción también fue analizado por XPS. En la región Co $2p_{3/2}$ no se encontraron mayores modificaciones en los valores de energía de enlace, aunque sí se observó un aumento en la intensidad de su satélite. La relación de intensidades entre pico satélite y pico principal se incrementó de 0.25 a 0.53, lo cual indica una mayor concentración de especies Co²⁺ en la superficie del catalizador, producto de haber estado en contacto con una atmósfera altamente reductora.

5.1.3.5 Estudio mediante Raman en condiciones "operando"

Los catalizadores MnCoCe(1/8) y MnCoCe(1/4) fueron caracterizados mediante esta técnica espectroscópica. Cada uno de los catalizadores fue colocado en la celda de reacción del instrumento. Los gases de reacción fueron alimentados a la misma, con similares concentraciones a las utilizadas en la evaluación catalítica: 1 % CO, 1 % O₂, 40 % H₂ en He. Luego se registraron espectros a distintas temperaturas La primera de las

medidas se realizó a temperatura ambiente y luego ésta se fue incrementando gradualmente hasta 500 °C. A su vez, en ambos casos se adquirieron espectros durante tres horas de reacción, a 140 °C. Esta es una temperatura cercana a la cual se alcanzó el máximo de conversión en los experimentos de evaluación catalítica de cada catalizador.

En la Figura 15 se muestran los distintos espectros registrados con el catalizador MnCoCe(1/8).

Se puede observar que a temperatura ambiente las señales predominantes corresponden al óxido de cobalto Co_3O_4 , como así también la señal del CeO_2 .

Al incrementar la temperatura a 140 °C, y luego de tres horas de reacción, no se observaron modificaciones apreciables.

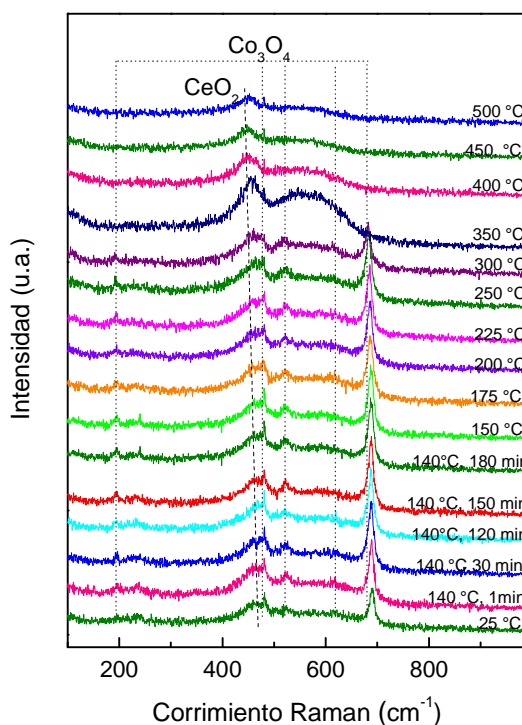


Figura 15. L. Raman en condiciones Operando. Catalizador MnCoCe(1/8). 1% CO, 1% O_2 , 40 % H_2 , He.

Los posteriores espectros registrados a 150, 175, 200, 225, 250 y 275 °C mostraron las mismas señales, aunque se observó un leve desplazamiento de la banda asociada al CeO_2

hacia menores números de onda, lo cual podría deberse a la sinterización de partículas de cerio por efecto del aumento de la temperatura [16].

A 300 °C, las señales correspondientes a Co_3O_4 perdieron intensidad con respecto a las registradas a menor temperatura, y a la vez entre 500 – 600 cm^{-1} se observó una zona que podría contener especies de Co^{2+} dispersas [33].

A 350 °C desaparecieron completamente las bandas asociadas al Co_3O_4 . La señal del CeO_2 se observó muy ensanchada, y a la vez la banda entre 500 – 600 cm^{-1} resultó más intensa, lo cual podría indicar la reducción de las especies Co^{3+} . A 400, 450 y 500 cm^{-1} sólo se detectó la presencia de la señal asociada al CeO_2 .

Estos resultados indicarían que a la temperatura a la cual se lleva a cabo la evaluación catalítica no se produjeron modificaciones sustanciales de las especies presentes en el catalizador. Además los resultados alcanzados mediante esta técnica presentaron coincidencias con aquellos obtenidos en TPR, donde las especies de Co y las de Mn con mayor estado de oxidación fueron reducidas completamente a 400 °C.

La Figura 16 muestra los espectros registrados con el catalizador MnCoCe(1/4).

Tal como se observó con el catalizador MnCoCe(1/8), el espectro registrado a temperatura ambiente mostró las señales del Co_3O_4 y la señal del CeO_2 . A 140 °C, al transcurrir una hora de reacción, además de visualizarse las señales asociadas a Co_3O_4 y al CeO_2 , se observó una banda amplia pero poco intensa entre 500 -600 cm^{-1} . La misma podría ser indicativa de especies Co^{2+} altamente dispersas [33]. Luego de tres horas de reacción persistieron las señales de los óxidos de cobalto y de cerio, pero aquella asociada a Co^{2+} mostró un leve incremento.

Cuando la temperatura alcanzó 300 °C se observó una disminución de la intensidad de las bandas correspondientes al Co_3O_4 , mientras que la señal entre 500–600 cm^{-1} se intensificó.

Este hecho indicaría la reducción de las especies de Co^{3+} a Co^{2+} . Debido a que este comportamiento fue más marcado en este catalizador que en el MnCoCe(1/8) podría sugerirse una promoción del Mn en la reducción de las especies de Co. En este sentido, en

los perfiles de TPR, se observó que la reducción de las especies de Co ocurre a una temperatura algo menor en el catalizador MnCoCe(1/4) que en el MnCoCe(1/8).

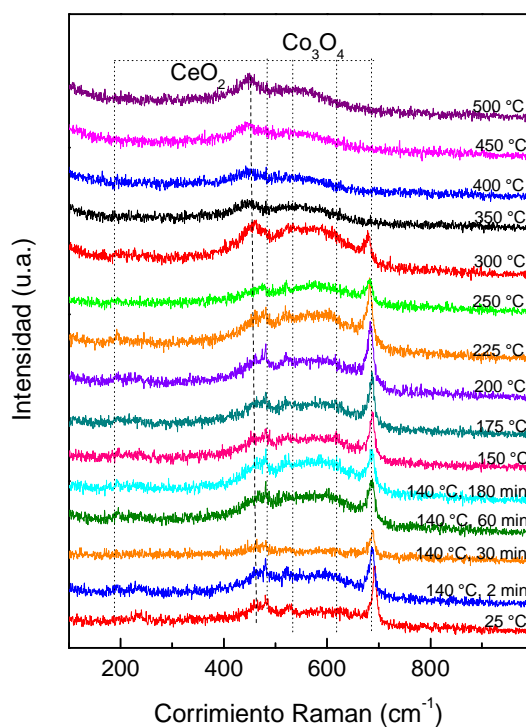


Figura 16. L. Raman en condiciones Operando. Catalizador MnCoCe(1/4). 1% CO, 1% O₂, 40 % H₂, He.

De todos modos, en el intervalo de temperatura de máxima conversión del catalizador MnCoCe(1/4), es decir, entre 150 - 180 °C, el grado de reducción de las especies de Co³⁺ sería muy bajo.

5.1.4 Algunas consideraciones sobre el mecanismo de reacción

Tal como se postuló para los catalizadores Co/CeO₂, se puede plantear un sistema similar para los catalizadores MnCoCe.



La primera etapa de este mecanismo es la reducción del catalizador. Cat-O representa el catalizador oxidado, el cual es reducido por el agente reductor CO, H₂. Por su parte, este agente se oxida por generación de CO₂ y H₂O.

La segunda etapa representa la reoxidación del catalizador por parte del oxidante (Ox-O), el cual dona un átomo de oxígeno para el catalizador, mientras que se reduce.

Durante la reducción del catalizador las especies de Co²⁺ son reoxidadas por la reducción de iones vecinos Ce⁴⁺, que se convierten en Ce³⁺, y además el Mn, debido a su capacidad para formar óxidos con diversos estados de oxidación puede colaborar en el transporte de oxígeno para oxidar a la especie de cobalto.

En general, en mecanismos redox, cuando el producto oxigenado se desorbe de la superficie (por ejemplo, CO₂ o H₂O), se crean vacancias de oxígeno. Estas vacancias son luego llenadas con el oxígeno proveniente de la fase gaseosa, reoxidando simultáneamente los cationes reducidos. La incorporación de oxígeno de la fase gaseosa en la superficie de óxido no tiene lugar necesariamente en el mismo sitio donde la reacción se llevó a cabo. Por el contrario, el oxígeno que vuelve a llenar la vacancia de oxígeno recién formada puede ser transportado también a través de la red cristalina del catalizador.

En la Figura 17 se esquematizan las reacciones involucradas en el sistema COPrOx, utilizando un catalizador Co/CeO₂.

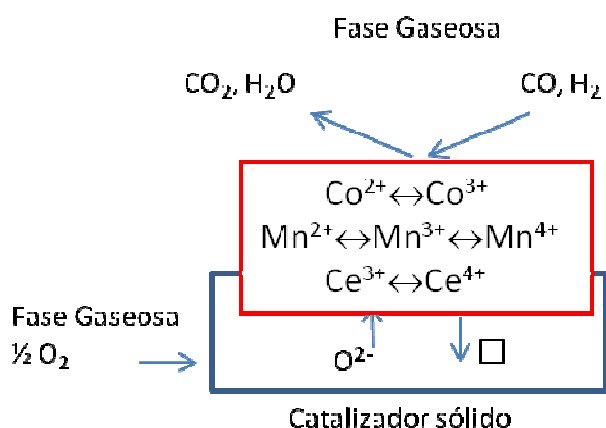


Figura 17. Esquema de reacción sobre catalizador MnCoCe.

5.2 Catalizadores Estructurados

5.2.1 Preparación de Catalizadores

En este capítulo, debido al buen desempeño catalítico se seleccionó al catalizador MnCoCe(1/4) para preparar un catalizador estructurado.

Para la preparación se procedió de forma análoga a los anteriores, utilizando como soporte estructurado, un sustrato de cordierita, de similares de dimensiones.

La fase catalítica se depositó por washcoating, empleando una suspensión acuosa, constituida por el polvo MnCoCe(1/4) obtenido previamente, con una concentración de 20 % (P/P). Fueron necesarias ocho impregnaciones con calcinaciones intermedias en mufla a 450 °C para conseguir una ganancia en peso de 11 % de catalizador.

Una vez preparado, el monolito se calcinó en mufla a 450 °C durante cuatro horas.

5.2.2 Evaluación Catalítica

El catalizador monolítico fue evaluado en condiciones similares a las utilizadas con los catalizadores en polvo. La corriente de alimentación estaba compuesta por 1 % CO, 1 % O₂, 40 % H₂, y He. El caudal de este último se ajustó de forma tal de mantener la relación *Masa de catalizador/Caudal total* = 2.1 mg·cm⁻³·min. Además, el catalizador fue tratado en un mezcla O₂/He, hasta 200 °C previo al test catalítico.

La Figura 18 muestra las curvas de conversión de CO y selectividad del O₂ hacia la reacción de formación de CO₂.

Puede observarse que la curva de conversión alcanzó un máximo a 190 °C. De forma similar, la curva de selectividad también presentó un máximo, a diferencia del comportamiento en los catalizadores en polvo, donde la selectividad presentaba una tendencia decreciente con el aumento de la temperatura. Por otro lado y tal como se observó anteriormente en sistemas Co/ZrO₂ y Co/CeO₂, el desempeño catalítico de los catalizadores en polvo resultó algo superior al logrado por el monolito.

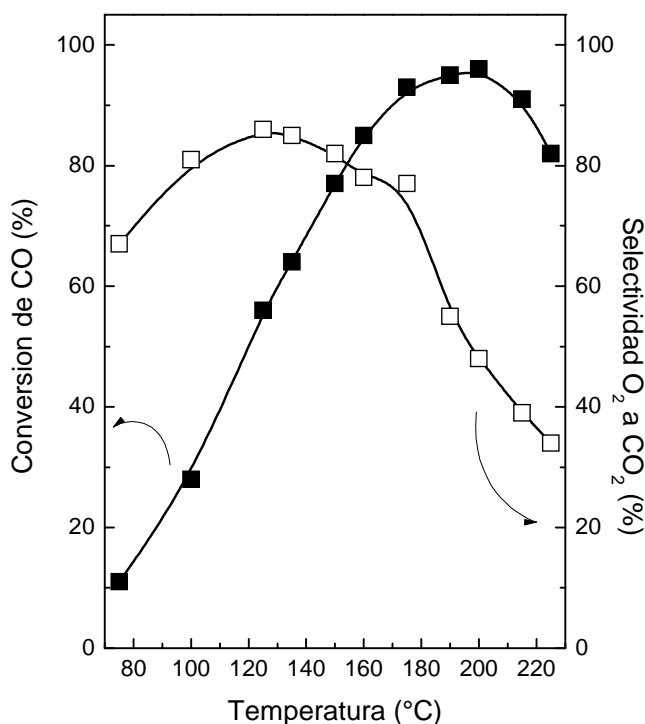


Figura 18. Evaluación catalítica de monolito MnCoCe(1/4).
Condiciones de reacción 1% CO, 1% O₂, 40% H₂, He. W/F: 2.1 mg cm⁻³ min.

Este comportamiento, podría estar relacionado a limitaciones de transferencia de materia en el film catalítico del monolito, como se mencionó anteriormente.

5.2.3 Caracterización Físicoquímica

5.2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología del cubrimiento catalítico de este catalizador estructurado fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido.

La Figura 19 A muestra una vista de una de las paredes de un canal interno del monolito cubierto por el material catalítico. En la misma se puede observar que la capa depositada sobre la estructura monolítica cubrió completamente todos los macroporos de la cordierita de forma homogénea y continua. El film está constituido por partículas no uniformes, polidispersas sobre el soporte.

En la figura 19 B se observa un corte de la pared de un canal de la estructura, y se puede apreciar el espesor del film catalítico, de alrededor de 10 μm .

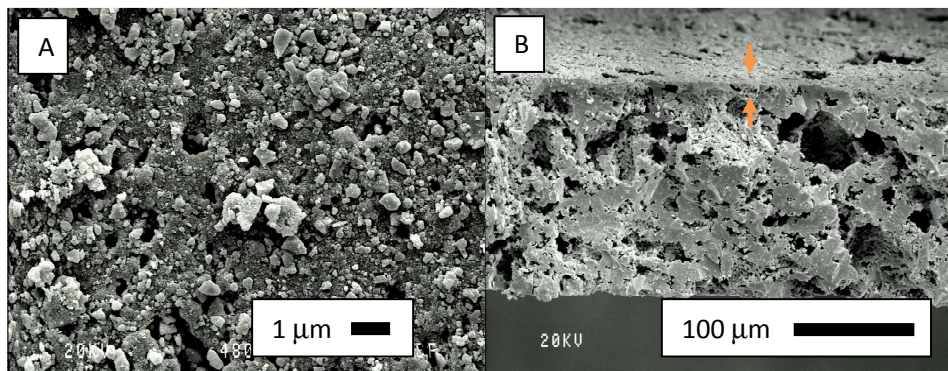


Figura 19. Micrografía Electrónica de Barrido monolito MnCoCe(1/4). A Vista Lateral B. Corte

5.2.3.2 Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

Este análisis fue realizado en diferentes zonas del film catalítico del monolito para corroborar si la composición de los elementos originalmente presente en el catalizador en polvo permanecía luego de la incorporación a los monolitos.

Afortunadamente, en las distintas zonas analizadas, la relación molar Mn/Co se mantuvo muy próxima a 1/4, aunque la relación Co/Ce fue algo superior a la obtenida anteriormente mediante análisis químico.

5.2.3.3 Difracción de Rayos X

La Figura 20 muestra los difractogramas del monolito MnCoCe(1/4), junto a los de CeO_2 y de la cordierita, a modo de referencia.

Se puede observar que en el difractograma correspondiente al catalizador estructurado, el patrón dominante correspondió al de la cordierita.

Los picos del óxido de cerio no se observaron claramente. En cuanto al cobalto, la señal principal de la especie Co_3O_4 a $2\theta=36.8^\circ$, que fue observada en los catalizadores en polvo, en este difractograma podría estar enmascarada con las señales de la cordierita.

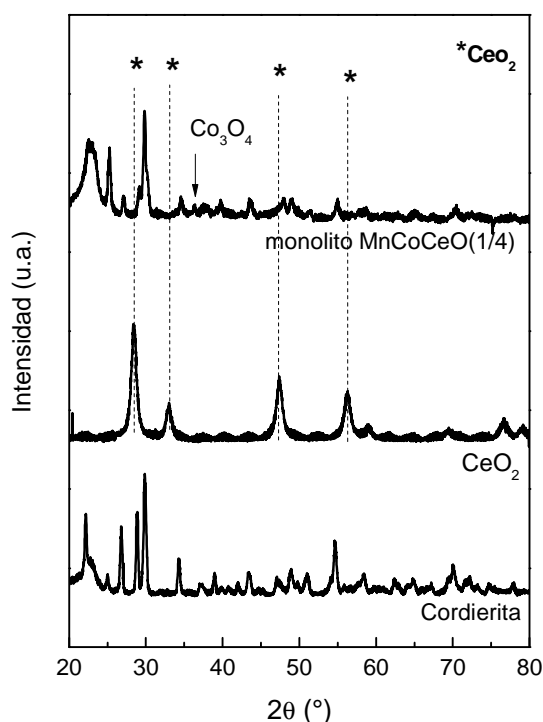


Figura 20. Difractogramas de monolito MnCoCe(1/4), CeO_2 y Cordierita

Análogamente al difractograma del polvo MnCoCe(1/4), no se detectaron señales de difracción asociadas a óxidos de manganeso puros.

5.2.3.4 Espectroscopia Laser Raman

La Figura 21 presenta el espectro L. Raman correspondiente al monolito MnCoCe(1/4). En el mismo se observó una banda amplia a 455 cm^{-1} que puede ser asociada la señal del CeO_2 . Además se visualizó una señal intensa a 688 cm^{-1} , y otras más débiles a 184, 511, 615, las cuales fueron atribuidas a la espinela Co_3O_4 .

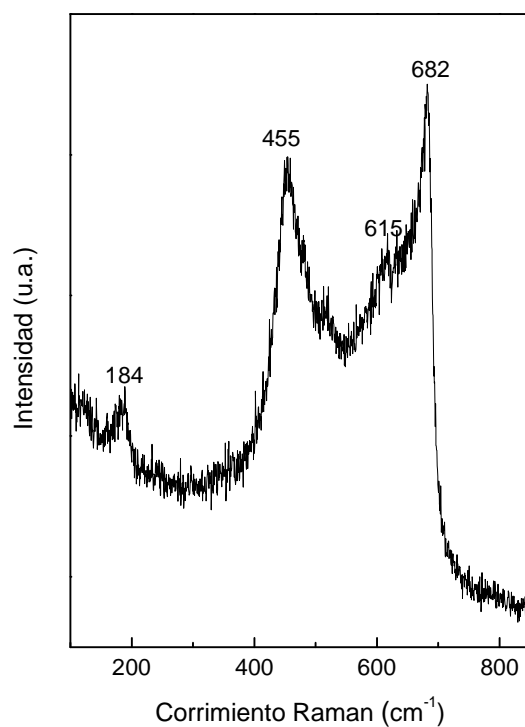


Figura 21. Espectro L. Raman del monolito MnCoCe(1/4).

Debido a que el óxido de manganeso Mn_3O_4 posee señales muy intensas entre 500-650 cm^{-1} , es probable que en este film catalítico coexistan diversas fases, Co_3O_4 y Mn_3O_4 , o bien la espinela mixta $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$.

5.2.3.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Se estudiaron las regiones Co 2p, Mn 2p O1s y Ce 3d del monolito MnCoCe(1/4) oxidado y reducido in situ por una corriente H_2/Ar a 300 °C y durante 10 minutos, en la cámara de pre-tratamiento del instrumento.

En la Figura 22 se muestran los espectros correspondientes a las regiones Co 2p (A), Mn 2p (B) y Ce 3d (C).

Como se ha mencionado previamente, el espectro de Co 2p consta de un acoplamiento spin-orbital Co 2p_{3/2}-Co 2p_{1/2}, cuyas señales principales se encuentran alrededor de 780 y 795 eV, respectivamente. Además, el espectro puede contener picos satélites si la

muestra analizada contiene especies de Co^{2+} , los cuales aparecen a ~ 5.5 eV por encima de cada señal principal.

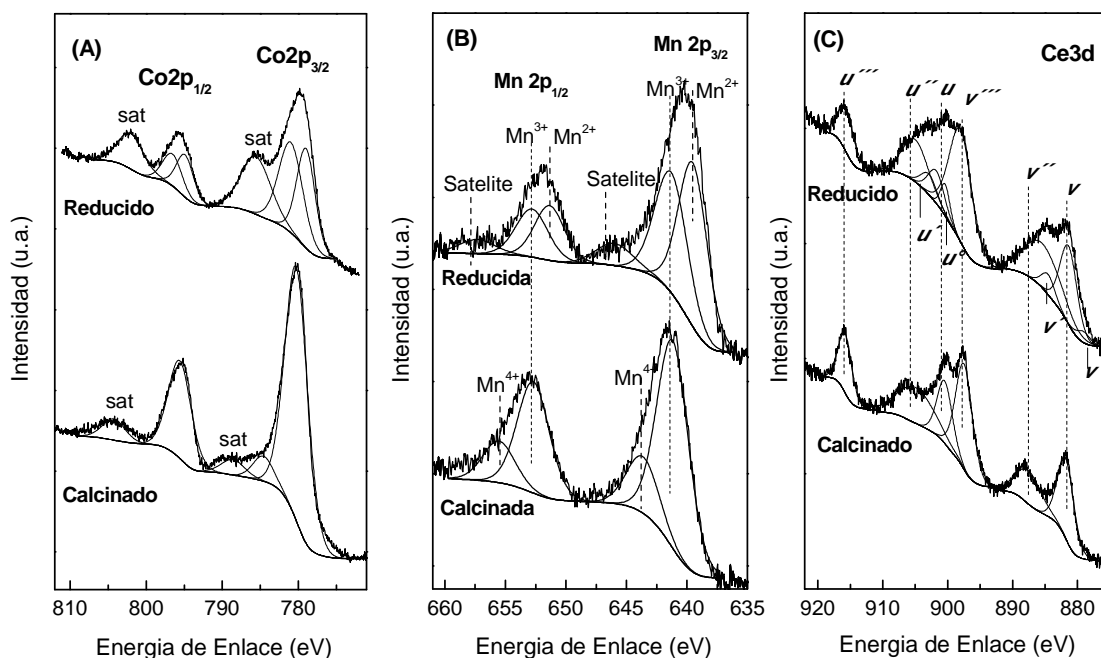


Figura 22. XPS en la región de Co 2p (A), Mn 2p (B) y Ce 3d (C). Espectros del monolito MnCoCe(1/4) calcinado y reducido.

Tal como puede observarse en la Tabla 6, la señal del pico $\text{Co } 2p_{3/2}$ se encuentra a 780.3 eV y presenta un pequeño satélite en el monolito oxidado. La relación de intensidad entre este satélite y pico principal resultó 0.14, lo cual indica que en este caso la especie predominante es Co^{3+} .

Cuando se analizó la misma región pero sobre el catalizador reducido, se observó un aumento considerable de la intensidad de los picos satélites pero además apareció una asimetría en las señales principales, lo cual sugiere la presencia de dos especies de Co (Co^{2+} y Co^{3+}). Éstas fueron identificadas con dos picos en la Figura 22 A. La relación de intensidad entre el pico satélite y el principal en este caso resultó ser igual a 0.43, lo cual indicó un aumento considerable de la concentración de Co^{2+} .

Tabla 6. Resultados de XPS para catalizadores monolíticos

Catalizador MnCoCe(1/4)	E.E. Co2p _{3/2} (fwhm), eV	I _{sat} /I _{pico} Co 2p _{3/2}	E.E. Mn 2p _{3/2} (fwhm), eV	E.E. O 1s (fwhm), eV	Mn/Co
Oxidado	780.3 (3.6)	0.14	641.2 (3.1) 77% 644.0 (3.1)	529.3 (2.0) 45% 531.3 (3.0)	0.46
Reducido	779.0 (2.9) 46% 781.0 (3.7)	0.43	639.5 (2.4) 41% 641.0 (3.4)	528.7 (3.0) 29% 530.9 (1.9)	0.29

La región Mn 2p fue estudiada también sobre el monolito oxidado y reducido. En el monolito oxidado se detectó una mezcla de componentes Mn⁴⁺ (643.6 eV) y Mn³⁺ (641.2 eV), de acuerdo a lo citado por otros autores [34]. La separación medida entre las señales del espectro (Mn 2p_{3/2} – Mn 2p_{1/2}) fue 11.5 eV entre Mn³⁺ y 11.4 entre Mn⁴⁺. En este sentido, Gautier et al. [34] estudiaron compuestos Mn_xCo_{3-x}O₄ y reportaron valores similares.

Luego de la reducción, los picos se desplazaron hacia menores energías de enlace. Las señales de Mn 2p_{3/2} a 639.5 y 641.3 eV corresponden a especies Mn²⁺ y Mn³⁺, respectivamente [14,29]. Además se observaron dos picos satélites a 646.0 eV y 657.2 eV, los cuales son característicos de la presencia de especies Mn²⁺ [35,36].

La región del O 1s también fue analizada en estos catalizadores. En ambos espectros se detectaron dos especies diferentes de oxígeno, cuyas energías de enlace y concentración se detallan en la Tabla 6. El componente próximo a 529 eV coincide con el componente principal de la mayoría de los óxidos metálicos, mientras que el otro, a mayor energía de enlace se atribuyó a iones de oxígeno con baja coordinación [29].

Por último, la figura 22 C muestra la región del espectro Ce 3d. En el espectro correspondiente al material oxidado, solo se observaron señales correspondientes a Ce⁴⁺. El mismo fue ajustado con seis picos, cuyas energías de enlace son muy próximas a los valores encontrados para CeO₂. [30-32]. Mientras que en el material reducido se pudieron observar cuatro picos adicionales, atribuidos a especies de Ce⁴⁺.

Por otro lado, se analizaron distintas relaciones atómicas relativas, en la superficie del catalizador. En la muestra calcinada la relación superficial Mn/Co fue 0.46, mucho mayor a la volumétrica, que era 0.25. En la muestra reducida la relación superficial disminuyó a 0.29. Además la superficie del catalizador, tanto oxidado como reducido se encontró enriquecida en cobalto.

En general los resultados de caracterización obtenidos por XPS para este catalizador fueron muy similares a lo mostrados por el polvo MnCoCe(1/4), lo cual indica que los elementos constituyentes no se modificaron sustancialmente en la superficie del monolito. Sin embargo, el catalizador en polvo mostró un mejor desempeño catalítico que este catalizador estructurado, posiblemente debido a limitaciones de transferencia de materia en el cubrimiento catalítico.

Por otro lado, aunque mediante difracción de Rayos X no se haya visualizado claramente la presencia de la especie Co_3O_4 en el catalizador estructurado, el espectro obtenido mediante espectroscopia Laser Raman mostró las señales características de este óxido.

5.3 Conclusiones

Los catalizadores en polvo compuestos por óxidos mixtos Mn-Co-Ce resultaron activos, selectivos y estables para la reacción de COPrOx.

Entre todas las formulaciones estudiadas, aquella que contiene relación atómica Mn/Co igual a 1/4 fue la más activa. Este catalizador presentó una amplia ventana de máxima conversión (140 °C – 180 °C) con valores de selectividad muy elevados hasta 150 °C.

Los catalizadores con Mn/Co iguales a 1/8 y 1/1 también mostraron un elevado desempeño catalítico. Posiblemente la presencia de Mn en concentraciones relativamente bajas incrementó la superficie específica de estos catalizadores y sumado a sus adecuadas propiedades redox y mejoró el desempeño catalítico del cobalto, el cual se considera como sitio activo.

En esta línea, los estudios realizados por XPS indicaron un enriquecimiento superficial en Mn. En el catalizador MnCoCe(4/1), las especies de Mn podrían cubrir los centros activos de cobalto, por lo cual este catalizador fue el que presentó el comportamiento más pobre dentro de los catalizadores MnCoCe.

Cuando el manganeso se agregó en pequeñas cantidades al sólido Co-Ce, el área superficial se incrementó, mientras que para cantidades más grandes de Mn, el área disminuyó. Por lo tanto, dos importantes factores pueden ser relacionados al incremento en la conversión de CO al añadirse una pequeña cantidad de Mn: el aumento en las áreas superficiales y la mejora en las propiedades redox del Co. En general, estos resultados están en concordancia con los reportados por otros autores para catalizadores similares.

Con el fin de profundizar en las propiedades físico-químicas del sistema bajo estudio, se realizó una caracterización espectroscópica muy profunda. Resultados de XPS muestran que en todos los casos la superficie catalítica está enriquecida en Mn, mientras que lo contrario ocurrió con el Co.

Por lo tanto, la baja actividad para los catalizadores con una alta carga de Mn podría estar relacionado con la falta de accesibilidad de las moléculas de los reactivos a sitios activos Co (teniendo en cuenta que para la muestra con una proporción de Mn/Co de 4/1 de la superficie Mn: relación de Co es 7/1).

También se demostró que, después de 75 horas de reacción con CO₂ incluidos en la alimentación, no se detectó la formación de carbonato en la muestra más activa y las relaciones atómicas superficiales se mantuvieron constantes, estando estos resultados en consonancia con la elevada estabilidad catalítica de la muestra. El único efecto que se observó después de la reacción fue un fuerte aumento de la relación de superficie Co²⁺/Co³⁺. Esta reducción de la superficie probablemente tuvo lugar al comienzo de la reacción debido a la marcada atmósfera reductora, sin embargo, no se detectó Co metálico.

Los resultados obtenidos y las conclusiones alcanzadas han sido presentados en diversos congresos nacionales e internacionales y publicados en los siguientes trabajos:

- 1) *"Spectroscopic characterization of Mn-Co-Ce mixed oxides, active catalysts for COPROX reaction"*, Leticia E. Gómez, Eduardo E. Miró, Alicia V. Boix, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 5645-5654.
- 2) *"Co/ZrO₂, Co/CeO₂ y MnCoCe structured catalysts for COPrOx"*, Leticia E. Gómez, Alicia V. Boix, Eduardo E. Miró, *Catalysis Today*, 216 (2013) 246-253.

5.4 Referencias

- [1] H. Chen, A. Sayari, A. Adnot, F. Larachi, *Appl. Catal. B: Environmental* 32 (2001) 195-204.
- [2] X. Wang, Q. Kang, D. Li, *Catalysis Communications* 9 (2008) 2158-2162.
- [3] X. Tang, Y. Li, X. Huang, Y. Xu, H. Zhu, J. Wang, W. Shen, *Appl. Catal. B: Environmental* 62 (2006) 265-273.
- [4] S. Todorova, H. Kolev, J.P. Holgado, G. Kadinov, C. Bonev, R. Pereñíguez, A. Caballero, *Appl. Catal. B: Environmental* 94 (2010) 46-54.
- [5] M.R. Morales, B.P. Barbero, L.E. Cadús, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 1-10.
- [6] R. Craciun, B. Nentwick, K. Hadjiivanov, H. Knözinger, *Appl. Catal. A: General* 243 (2003) 67-79.
- [7] Q. Zhang, X. Liu, W. Fan, Y. Wang, *Appl. Catal. B: Environmental* 102 (2011) 207-214.
- [8] Z. Zhao, R. Jin, T. Bao, H. Yang, X. Lin, G. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 4774-4786.
- [9] Q. Guo, Y. Liu, *Appl. Catal. B: Environmental* 82 (2008) 19-26.
- [10] Q. Guo, S. Chen, Y. Liu, Y. Wang, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 846-850.
- [11] G. Picasso, M. Gutierrez, M.P. Pinna, J. Herguido, *Chem. Eng. J.* 126 (2007) 119-130.

- [12] Z. Zhao, X. Lin, R. Jin, G. Wang, T. Muhammad, *Appl. Catal. B: Environmental* 115–116 (2012) 53-62.
- [13] F. Morales, D. Grandjean, A. Mens, F.M.F. De Groot FMF, B.M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8626-8639.
- [14] Z.Q. Zou, M. Meng, Y.Q. Zha, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 468-477.
- [15] C.T. Peng, H.K. Lia, B.J. Liaw, Y.Z. Chen, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 452-458.
- [16] J. Xu, P. Li, X. Song, C. He, J. Yu, Y.F. Han, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 1648-1654.
- [17] M.P. Woods, P. Gawade, B. Tan, U.S. Ozkan, *Appl. Catal. B: Environmental* 97 (2010) 28-35.
- [18] A. Alvarez, S. Ivanova, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Appl. Catal. A: General* 431-432 (2012) 9-17.
- [19] Z.Y. Tian, P.H. Tchoua Ngamou, V. Vannier, K. Kohse-Hoinghaus, N. Bahlawane, *Appl. Catal. B: Environmental* 117-118 (2012) 125-134.
- [20] W.J. Hong, S. Iwamoto, S. Hosokawa, K. Wada, H. Kanai, M. Inoue, *J. Catal.* 277 (2011) 208-216.
- [21] Y.F. Han, F. Chen, Z. Zhong, K. Ramesh, L. Chen, E. Widjaja, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24450-24456.
- [22] D. Pietrogiacomì, S. Tuti, M.C. Campa, V. Indovina, *Appl. Catal. B: Environmental* 28 (2000) 43-54.
- [23] M. Alvarez, T. López, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, M.I. Domínguez, M. Montes, P. Quintana, D.H. Aguilar, R.D. González, *Appl. Catal., B* 73 (2007) 34-41.
- [24] S. Liang, F. Teng, G. Bulgan, R. Zong, Y. Zhu, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5307-5315.
- [25] K. Ramesh, L. Chen, F. Chen, Y. Liu, Z. Wang, Y.F. Han, *Catal. Today* 131 (2008) 477-482
- [26] G. Qi, R.T. Yang, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 15738-15747.
- [27] Z.Q. Zou, M. Meng, Y.Q. Zha, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 468-477.
- [28] V.R. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neuman, N.A. Ovechkina, E.Z. Kurmaev, N. I. Lobachevskaya, Ya. M. Mukovskii, J. Mitchell, D. L. Ederer, *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys.* 65 (2002) 113102-1-113102-4.

- [29] F. Wang, H. Dai, J. Deng, G. Bai, K. Ji, Y. Liu, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 4034-4041.
- [30] F. Le Normand, L. Hilaire, K. Kili, G. Krill, G. Mairet, *J Phys Chem* 92 (1988) 2561-2568.
- [31] F. Larachi, J. Pierre, A. Adnot, A. Bernis, *Appl. Surf. Sci.* 195 (2002) 236-250.
- [32] J. Swiatowska, V. Lair, C. Pereira-Nabais, G. Cote, P. Marcus P, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 9110-9119.
- [33] M.A. Vuurman, D.J. Stufkens, A. Oskam, G. Deo, I.E. Wachs, *J. Chem. SOC., Faraday Trans.*, 92(17) (1996) 3259-3265.
- [34] J.L. Gautier, E. Rios, M. Gracia, J.F. Marco, J.R. Gancedo, *Thin Solid Films* 311 (1997) 51-57.
- [35] G.A. Rizzi, R. Zanoni, S. Di Siro, L. Perriello, G. Granozzi, *Surf. Sci.* 462(2000) 187-194.
- [36] I. Olefjord, X-ray photoelectron spectroscopy, in: D. Brune, R. Hellborg, H. J. Whitlow, O. Hunderi (Eds), *Surface Characterization. A User's Sourcebook*, Wiley VCH, Weinheim, 1997, p. 291-319.

CAPÍTULO VI. CATALIZADORES Pt-Cu/Al₂O₃

Catalizadores en polvo y estructurados

Preparación

Evaluación Catalítica

Caracterización Físicoquímica

6. Catalizadores Pt-Cu/Al₂O₃

En capítulos previos se estudiaron catalizadores basados óxido de metales de transición, como CoOx y MnOx, soportados en ZrO₂ y CeO₂, donde tanto la reducibilidad de los mismos como la capacidad para transportar oxígeno, jugaban un papel muy importante en la reacción de oxidación.

En este capítulo se analizó el comportamiento de sistemas bimetálicos soportados en alúmina; eligiendo un metal de transición como el cobre, de reconocida actividad para la reacción en estudio, promovido con un metal noble, Pt.

Los metales nobles fueron ampliamente estudiados en la reacción de Oxidación Preferencial de CO, contemplando en este grupo a aquellos catalizadores de Pt [1-4], Pd [5,6], Ru [7-9], Rh [10,11], y se puede incluir también al oro [12]. De este grupo de catalizadores aquellos compuestos por Pd no resultaron muy activos para esta reacción [5,6]. Por otro lado, aunque en las primeras publicaciones sobre de COPrOx los catalizadores de Rh mostraron un buen desempeño, en la actualidad son muy escasos los trabajos reportados con este metal [10,11]. Por el contrario, los catalizadores basados en Ru sobre diversos soportes se encuentran publicados en literatura reciente y mostraron conversión total entre 100- 150 °C [7-9]. En tanto que los catalizadores de Au soportado resultaron muy activos a bajas temperaturas (50-120 °C) cuando el tamaño de partícula metálica se encuentra entre 2-3 nm [12,13].

Los catalizadores basados en Pt fueron los más ampliamente estudiados dentro de este grupo. En un principio se estudiaron catalizadores basados en Pt y sobre diferentes soportes [1-4,14]. Luego se comprobó que el agregado de un promotor incrementaba notablemente la conversión de CO y la selectividad [15-16]. Dentro de estos promotores se pueden encontrar a metales nobles [17,18] o de transición [19,20], donde se forman compuestos intermetálicos. Los metales alcalinos o los óxidos reducibles también demostraron promover al Pt en la reacción de COPrOx [21,22].

En este capítulo se prepararon por impregnación húmeda, catalizadores de Cu/Al₂O₃ dopados con Pt y se analizó el efecto de la concentración de metales en la reacción de COPrOx.

Además fueron caracterizados mediante técnicas tradicionales como DRX y TPR. La estructura de los mismos se estudió mediante técnicas de absorción de rayos X, como XANES y EXAFS. La superficie se analizó mediante XPS.

Por otro lado, los catalizadores estructurados fueron preparados sobre monolitos de cordierita a partir de los polvos previamente sintetizados. La morfología de los cubrimientos se analizó mediante microscopía electrónica (SEM) y la superficie se estudió mediante XPS.

6.1 Catalizadores en polvo

6.1.1 Preparación de catalizadores

Los catalizadores Pt-Cu/Al₂O₃ se sintetizaron por el método de impregnación húmeda. Con el fin de estudiar la influencia de diferentes composiciones de Pt y Cu en la reacción COPrOx, en este trabajo se prepararon catalizadores con concentraciones nominales de Cu de 4 y 8 % (P/P), y de platino de 0.2 y 0.5 %.

Para llevar a cabo la preparación se partió de alúmina comercial en polvo (γ -Al₂O₃, PURALOX SBA 230), de 210 m²·g⁻¹ de superficie específica, la cual fue calcinada en mufla utilizando una rampa de 2 °C·min⁻¹ hasta 500 °C, y manteniendo en esa temperatura durante dos horas.

En líneas generales, para la síntesis de 6 gramos de catalizador, se colocó nitrato de cobre [Cu(NO₃)₂·3H₂O, Merck 99,9 %] en un vaso de precipitados en cantidad necesaria para alcanzar las concentraciones mencionadas y se agregaron 20 ml de agua deionizada. Una vez disuelta la sal de cobre, se añadió la alúmina. El recipiente se colocó sobre un plato calefaccionado, y se mantuvo esta mezcla en agitación continua. Una vez evaporada la mayor cantidad del agua (alrededor de 4 horas), se colocó el recipiente en una estufa a

110 °C durante toda la noche. Posteriormente, el sólido se calcinó en flujo de aire a 300 °C durante tres horas.

El platino se añadió a partir de nitrato de tetraaminplatino [Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, Aldrich 99,9 %]. Tal como se procedió con la impregnación del cobre, en un recipiente agitado se colocó esta sal y se disolvió en 20 ml de agua deionizada. Luego se agregó el sólido Cu/Al₂O₃ calcinado previamente preparado. La mezcla permaneció alrededor de cuatro horas con calentamiento suave, y bajo agitación. Luego de formada una pasta homogénea, ésta se secó en estufa durante toda la noche y posteriormente se calcinó en flujo de aire a 300°C, durante tres horas.

Una vez calcinados, los catalizadores fueron analizados mediante Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma acoplada por Inducción (ICP-OES), determinándose concentraciones de Pt y Cu (% P/P) similares a los valores nominales.

Además se prepararon catalizadores monometálicos Pt0.5/Al₂O₃ y Cu8/Al₂O₃, de manera análoga a los bimetálicos.

En la Tabla 1 se detallan las concentraciones de Pt y Cu determinadas para todos los catalizadores preparados.

Tabla 1. Composición química de catalizadores Pt-Cu/Al₂O₃

Catalizador	Pt (% P/P)	Cu (% P/P)
Pt0.2Cu4/Al ₂ O ₃	0.18	3.81
Pt0.2Cu8/Al ₂ O ₃	0.26	7.35
Pt0.5Cu4/Al ₂ O ₃	0.44	3.74
Pt0.5Cu8/Al ₂ O ₃	0.44	8.10
Pt0.5/Al ₂ O ₃	0.43	-
Cu8/Al ₂ O ₃	-	7.53

6.1.2 Evaluación catalítica

Los catalizadores Pt-Cu/Al₂O₃ calcinados fueron reducidos in situ con una mezcla H₂/He a 300 °C durante 30 minutos antes de ser evaluados catalíticamente. Este tratamiento estándar, diferente al utilizado en los catalizadores basados en óxidos, se utiliza para

favorecer la adsorción del CO sobre los sitios metálicos, y es el normalmente reportado en la bibliografía para catalizadores que contienen metales nobles [15].

Para el test catalítico en la reacción de oxidación preferencial de CO se utilizaron las siguientes condiciones: 1% CO, 1% O₂, 40% H₂ y He. La relación *Masa de catalizador/caudal total* = 2.1 mg cm⁻³·min, y el caudal total fue de 95 cm³·min⁻¹.

En la Figura 1 se muestran las curvas de conversión de CO (A) y de selectividad de O₂ a la reacción de formación de CO₂ (B) correspondientes a los diferentes catalizadores Pt-Cu/Al₂O₃ y a las muestras monometálicas Cu₈/Al₂O₃ y Pt0.5/Al₂O₃.

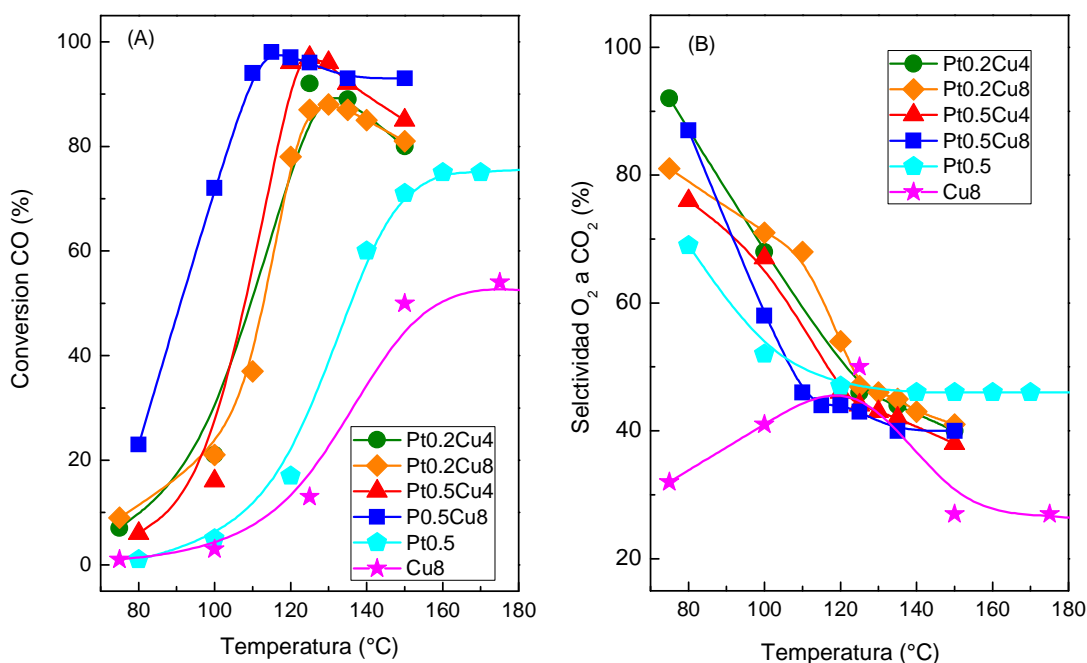


Figura 1. Evaluación catalítica. Catalizadores bimetalicos Pt-Cu/Al₂O₃ y monometálicos Cu₈/Al₂O₃ y Pt0.5/Al₂O₃. (A) Conversión de CO, %. (B) Selectividad O₂ a CO₂.

Las muestras bimetalicas fueron muy activas en la reacción de COPrOx, alcanzando una elevada conversión de CO a temperatura relativamente baja. Por el contrario, los catalizadores monometálicos Pt0.5/Al₂O₃ y Cu₈/Al₂O₃ resultaron significativamente menos activos que los bimetalicos.

Los máximos de conversión obtenidos con los catalizadores bimetalicos con menor contenido de Pt, Pt0.2Cu₄ y Pt0.2Cu₈, fueron de 92 % y 87 % a 125 °C, mientras que los

catalizadores con 0.5 Pt (% P/P) alcanzaron una conversión casi completa a 115 °C y 125 °C cuando el contenido de cobre en los mismos era de 8 y 4 % (P/P), respectivamente.

El comportamiento catalítico de estos materiales señala que un pequeño incremento en la concentración de platino (0.2 a 0.5 % P/P) mejora notablemente la conversión de CO a baja temperatura. Por otro lado, las curvas de selectividad mostraron en todos los catalizadores una tendencia decreciente con el aumento de la temperatura, con excepción de la muestra Cu8/Al₂O₃, la cual presentó un máximo a 80 °C.

El mejor desempeño obtenido con los catalizadores bimetálicos con respecto a los monometálicos indica la existencia de un efecto sinérgico entre Pt y Cu que promueve la oxidación de CO.

De acuerdo a lo reportado recientemente en bibliografía, los resultados obtenidos en este capítulo fueron similares, o incluso superiores a aquellos obtenidos con otros sistemas Pt-Cu. Aquellos sistemas fueron preparados por diversos métodos con cargas de platino superiores a 1 % (P/P) y evaluados en condiciones de reacción diferentes. De este modo, Kugai et al [16] reportaron un catalizador PtCu/Al₂O₃ (2.4 % Pt y 0.13 % Cu), preparado por el método de irradiación de haz de electrones, con un máximo de 50 % de conversión de CO a 120 °C, pero empleando una concentración de H₂ algo mayor (62 %) en la corriente de alimentación. Mozer y Passos [15] también obtuvieron conversiones de CO relativamente bajas (40 %) a 350 °C con una catalizador Pt(1%)Cu(1%)/Al₂O₃ preparado por impregnación a humedad incipiente, pero en presencia de 30 % de CO₂ y 10 % de H₂O. Komatsu et al. [20] prepararon catalizadores Pt-Cu/Al₂O₃ por el método de co-impregnación y el método de deposición reductiva en fase líquida, con 3 % de Pt y una relación atómica Pt/Cu=1. Este último mostró 98 % de conversión a 80 °C, mientras que el co-impregnado alcanzó 85 % de conversión de CO a 180°C.

Como ya se ha mencionado, la reacción de oxidación preferencial de CO sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃ fue ampliamente estudiada por muchos autores. En este sentido, Kugai et al. [16] y Komatsu et al. [20] encontraron que cuando se promovía al platino con Cu, se mejoraba notablemente la actividad del catalizador, y más aún en el

rango de temperaturas bajas, dentro del cual opera la celda de combustible PEM (80-150°C).

El hecho de registrar un desempeño catalítico más pobre en materiales basados en Pt monometálicos con respecto a los bimetálicos Pt-Cu podría deberse a que la superficie del catalizador se cubre de moléculas de CO y no permite la adsorción de O₂. En tanto que el rol del cobre podría ser debilitar la adsorción de CO sobre los sitios metálicos del Pt debido a una transferencia electrónica del metal noble al otro metal, como así también proveer sitios adicionales para la adsorción/activación de O₂ [21].

6.1.3 Caracterización fisicoquímica

6.1.3.1 Difracción de Rayos X.

Los catalizadores Pt-Cu/Al₂O₃ y la alúmina fueron analizados mediante difracción de Rayos X. El difractograma correspondiente a la alúmina (Figura 2) presentó sus picos principales a $2\theta = 37.6, 39.5, 45.9$ y 67.1° (JCPDS 10-425).

Debido a que los catalizadores con menor contenido de cobre no presentaron señales correspondientes a especies de Cu, en esta figura sólo se muestran los catalizadores con mayor contenido, los cuales fueron analizados calcinados y reducidos (*ex situ*).

En ninguno de ellos se observaron señales asociadas a especies de platino, probablemente porque este metal se encuentra en concentraciones muy bajas y además muy disperso en el soporte.

Por otro lado, los catalizadores oxidados exhibieron los picos principales de los difractogramas a $2\theta = 38.5, 35.3, 48.6, 61.4, 67.7, 65.9^\circ$, los cuales corresponden al CuO (JCPDS 44-706).

Para poder observar las especies en condiciones similares a las de reacción, se analizaron las muestras reducidas previamente en un equipo de flujo con una mezcla de H₂(20%)/He, a $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a 300°C, durante 2 horas. A pesar de que estas muestras fueron tratadas fuera del equipo de difracción, el tiempo en que estuvieron en contacto con la atmósfera fue

muy breve. En estos difractogramas se observaron señales correspondientes al cobre metálico a $2\theta = 43.3, 50.5$ y 74.2° (JCPDS 4-836).

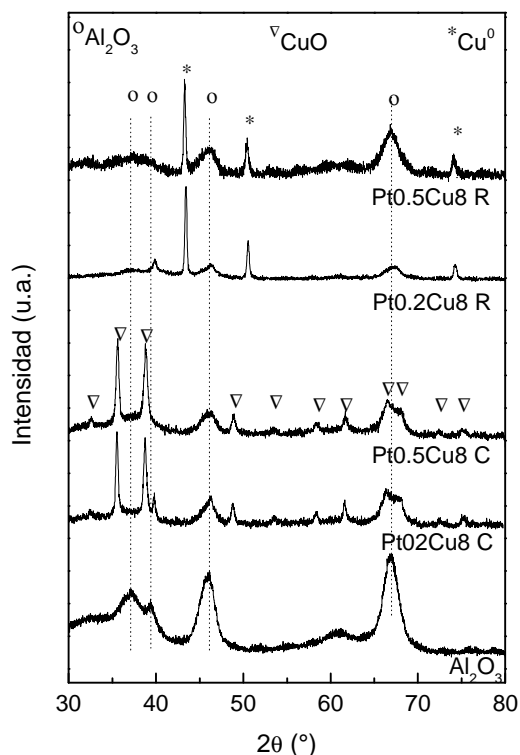


Figura 2. DRX Catalizadores Pt0.2, Pt(0.5)Cu8/Al₂O₃ y Al₂O₃, calcinados (C) y reducidos (R).

El tamaño promedio de partícula se estimó mediante la ecuación de Scherrer. Los cálculos efectuados a partir de los picos principales de CuO y de Cu metálico indicaron tamaños de cristalitas entre 12-13 nm y 15-17 nm, respectivamente.

6.1.3.2. Reducción a Temperatura Programada

Los catalizadores calcinados Pt-Cu/Al₂O₃, como así también el catalizador monometálico Cu8/Al₂O₃ fueron analizados mediante la técnica de Reducción a Temperatura Programada. El análisis fue realizado utilizando una corriente de H₂/Ar y una rampa de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ hasta 900 °C. Previamente a la reducción, los sólidos fueron tratados in situ en una corriente de Ar a 200 °C durante 30 minutos.

En la Figura 3 se presentan los perfiles de reducción correspondientes a estas muestras. El perfil del catalizador monometálico exhibe dos picos de reducción, cuyos máximos se encuentran a 276 °C y 312 °C y corresponden a la reducción de CuO. Por su parte, los catalizadores bimetálicos muestran un solo pico, asociado a la reducción de CuO. Como puede observarse en la figura, los catalizadores bimetálicos se reducen a menor temperatura que el catalizador monometálico, como así también se observa un hombro alrededor de 200 °C, que corresponde a la reducción de especies de platino.

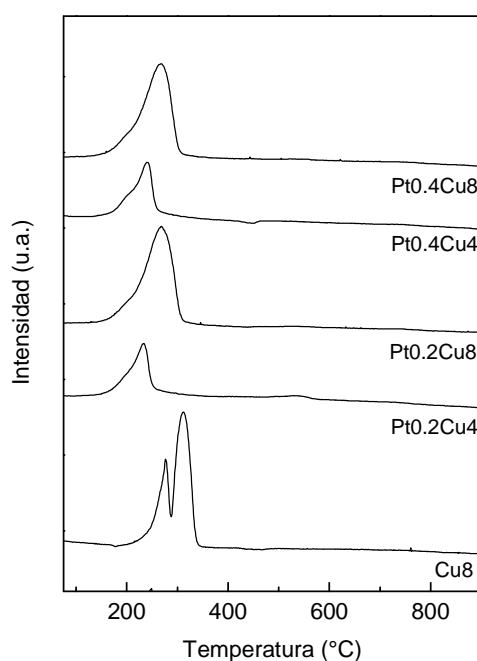


Figura 3. Perfiles de reducción, catalizadores Pt-Cu/Al₂O₃ y Cu₈/Al₂O₃.

El consumo de hidrógeno registrado confirmó que las especies de Cu se encontraban como CuO, mientras que las especies de Pt, corresponden a PtO₂, las cuales fueron reducidas completamente a menos de 300 °C. Resultados similares, en los que el Pt promueve la reducción fueron también observados por otros autores [15,23], y se debe a la disociación del hidrogeno sobre los atomos de Pt.

6.1.3.3 Técnicas de Absorción de Rayos X

Con el objetivo de estudiar la estructura de estos catalizadores, en colaboración con los Dres. Martín D. Mizrahi y José M. Ramallo López, pertenecientes al Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas – INIFTA (CCT La Plata – CONICET, UNLP) se realizó la caracterización mediante técnicas de Absorción de Rayos X.

Espectroscopia de Absorción de Rayos X de borde cercano (XANES)

La Figura 4 muestra los resultados de XANES del borde Cu K de los diferentes catalizadores Pt-Cu/Al₂O₃ comparados con los de CuO, CuO₂ y Cu metálico.

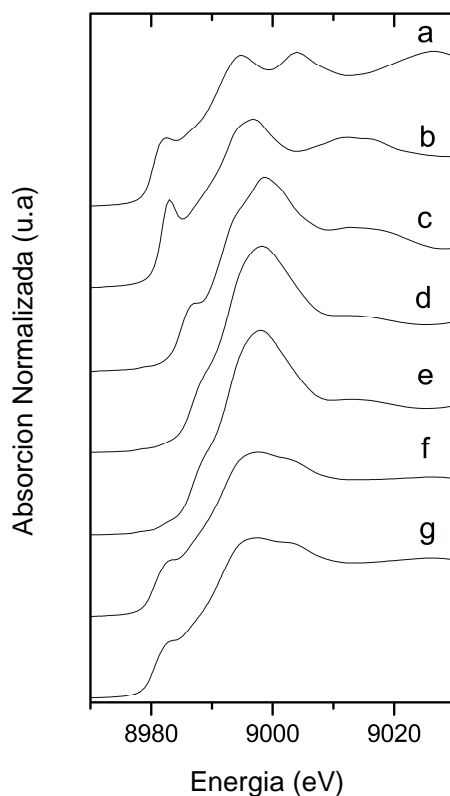


Figura 4. Espectro XANES del borde Cu K.
a) Lámina de Cu, b) Cu₂O, c) CuO, d) Pt0.2Cu8,
e) Pt0.5Cu4, f) Pt0.2Cu8, g) Pt0.5Cu8.

El espectro XANES puede considerarse como una huella del componente y sus diferentes características pueden ser utilizadas para obtener información del estado de oxidación y la estructura local de los átomos de Cu. Para el cobre metálico, la señal a 8982 eV fue asignada a la transición $1s \rightarrow 4p$. A 8978 eV fue hallado un pico pequeño de pre borde para el CuO, el cual fue asignado a la transición electrónica prohibida de dipolo $1s \rightarrow 3d$ [24]. Su presencia es característica de una coordinación octaédrica distorsionada. Los picos más intensos observados a 8983 y 8987 eV para Cu₂O y CuO respectivamente fueron atribuidos a la transición electrónica permitida de dipolo $1s \rightarrow 4p$ [25]. La posición del borde de absorción puede estar relacionada al estado de oxidación del átomo absorbente. A medida que aumenta el estado de oxidación, el borde se desplaza hacia valores de mayor energía, tal como se puede ver en la Figura 4 para los tres compuestos de referencia [26]. Considerando la posición del borde, los resultados de XANES muestran que en el catalizador bimetalico con 4 % de Cu, los átomos de Cu estaban presentes como Cu²⁺. Sin embargo, los espectros XANES resultaron diferentes a los de CuO ya que el pico a 8797 eV no estaba presente y la línea blanca (primer pico luego del borde de absorción) era más intensa. Esto indica una mayor densidad de estados 4p comparado al CuO bulk. Los catalizadores con 8 % de Cu exhibieron diferentes espectros XANES, con características similares a los de cobre metálico.

Al analizarse las diferentes especies reportadas para Cu/Al₂O₃, se observaron especies Cu²⁺ aisladas bien dispersas, así como una espinela superficial de cobre [27,28]. Esta es una especie del tipo CuAl₂O₄ defectiva, con Cu²⁺ que ocupa sitios en la superficie de la alúmina [29]. Solo con cargas por encima de 10 % de Cu, comienza a aparecer el CuO [27]. La posibilidad del llenado de sitios defectuosos superficiales de la alúmina con iones de cobre para formar una superficie tipo espinela CuAl₂O₄ fue mostrado por Wolberg y Roth [30] en sus primeros estudios de absorción de rayos X en Cu/Al₂O₃. Shimitzu et al. [31] demostraron que la línea blanca de CuAl₂O₄ tenía tres picos bien definidos a 8996, 8999 y 9003 eV, y cuando la carga de Cu en Cu/Al₂O₃ disminuía, estas características se suavizaban y se volvían irresolubles por debajo del 8%, mientras que el pico del pre-borde

a 8979 eV disminuía su intensidad. En este trabajo, los catalizadores con menor contenido de Cu presentaron características similares a las del XANES, lo que indica que la estructura local de especies de Cu²⁺ en los catalizadores es diferente a la del CuO volumétrico debido a la interacción con el soporte, probablemente formando en la superficie la especie tipo espinela. Las muestras con 8 % de Cu mostraron diferencias en el espectro XANES con respecto a aquellas de menor contenido, con un corrimiento en la posición en el borde de absorción a menor energía y con más similitudes con el espectro XANES del Cu metálico. Como se ha mencionado, cuando la carga de Cu supera 10 %, se segrega CuO, el cual puede ser reducido a Cu metálico. En estos catalizadores, los resultados de XANES indicarían que parte de los átomos de Cu pasaron a ser Cu(0), mientras que otras fracciones aun podrían permanecer como Cu²⁺, tal como en las muestras con menor contenido de cobre.

Estructura fina extendida a la absorción de rayos X (EXAFS)

La Figura 5 muestra la magnitud de la transformada de Fourier de las señales de EXAFS obtenida en ambos bordes para los catalizadores, comparados con los compuestos de referencia.

La corrección de fases no fue aplicada a la transformada de Fourier, por lo que la distancia R donde aparece cada pico no corresponde a la distancia interatómica real, pero la transformada de Fourier puede ser utilizada para comparar con las referencias. En el borde Cu-K, la presencia de una capa de Cu-O (a 1.4 Å) fue encontrada en la muestra con 4% Cu. Sin embargo ninguna otra capa fue encontrada en estos catalizadores, lo cual indica que las especies corresponden a óxidos aislados, y concuerda con los resultados de XANES.

Cuando se analizó el borde Pt L₃, se observaron las capas de Pt-O y Pt metálicas en todas las muestras.

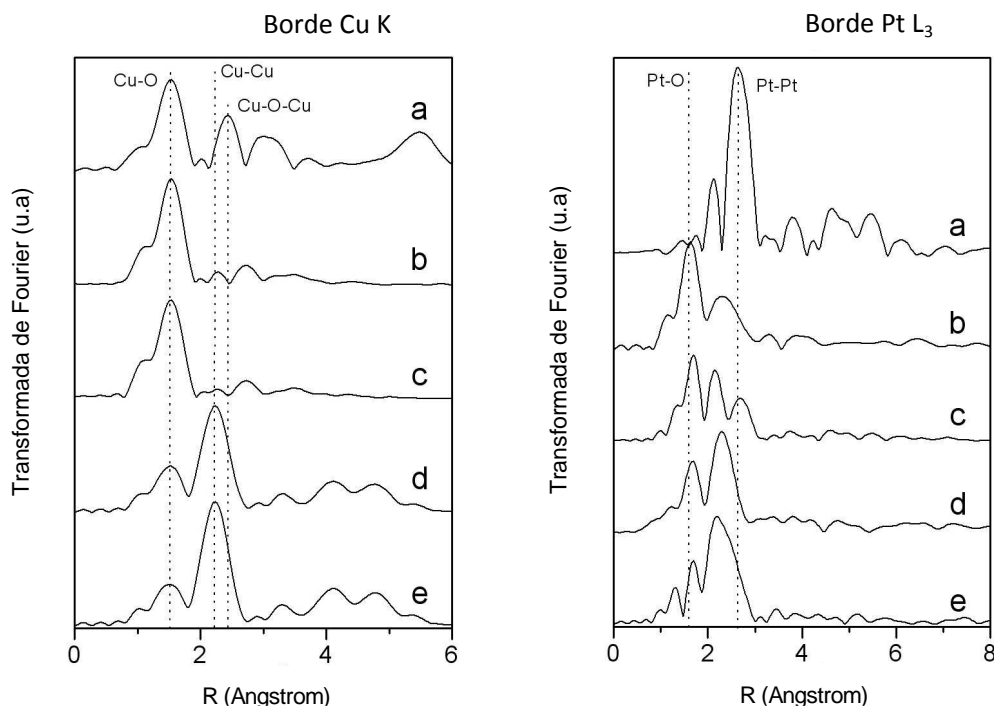


Figura 5. Magnitud de la Transformada de Fourier de las señales EXAFS obtenidas del borde Cu K (izquierda) y Pt L₃ (derecha). a) Compuestos de referencia (izquierda: CuO, derecha: Pt), b) Pt_{0.2}Cu₄, c) Pt_{0.5}Cu₄, d) Pt_{0.2}Cu₈, e) Pt_{0.5}Cu₈.

Los análisis EXAFS fueron realizados utilizando el programa Artemis [32]. Las señales de EXAFS del borde Cu-K fueron ajustadas proponiendo capas Cu-O y Cu-Cu. Para los resultados del borde Pt L₃, dos modelos de capas no fueron suficientes para componer todas las muestras y se tuvo que proponer un modelo con tres capas: Pt-O, Pt-Pt y Pt-Cu. Las funciones ajustadas y sus correspondientes parámetros para las señales de EXAFS obtenidas del borde Cu-K se muestran en la Figura 6 y Tabla 2.

Cuando se analizó el borde Cu-K, se encontraron resultados similares para las muestras con la misma cantidad de Cu. Para las muestras con 4% de Cu, solo se encontró una capa de oxígeno con un número de coordinación promedio (NCP) $N_{\text{Cu-O}}$ (~ 1.5) y una nueva capa de Cu con un NCP $N_{\text{Cu-Cu}}$ alrededor de 4. En estos casos una proporción de átomos de Cu se encontró en estado metálico. Si se asume que las especies oxidadas son las mismas que en las muestras con 4% de Cu, el NCP $N_{\text{Cu-O}}$ ajustado resultó menor ya que se pondera por

la fracción de las especies en la muestra, por lo tanto, un poco menos de 50% de los átomos de Cu podrían estar formando aquellas especies.

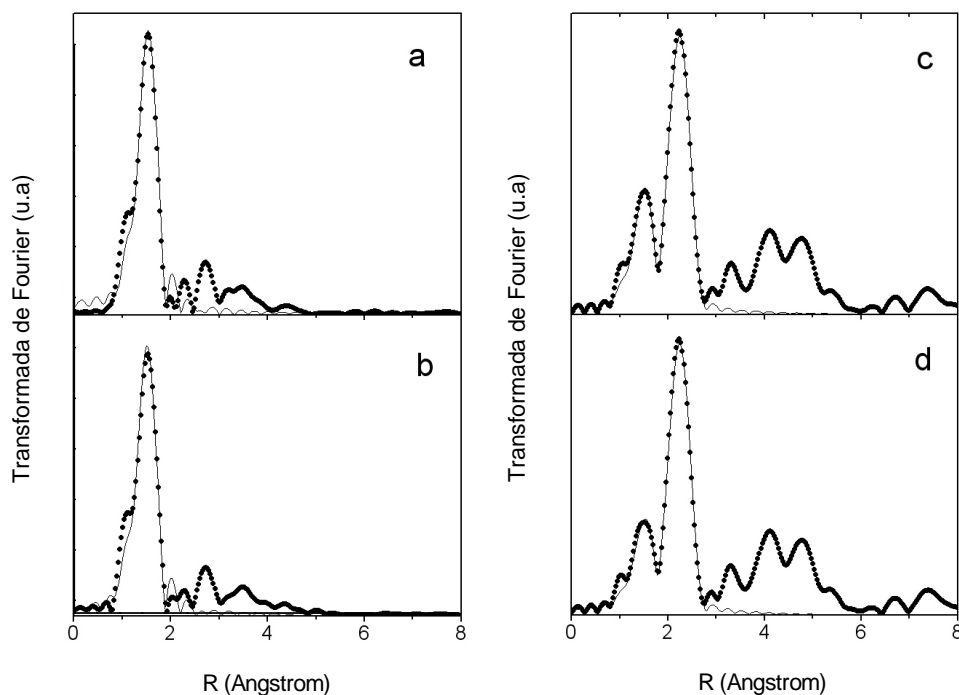


Figura 6. Magnitud de la Transformada de Fourier de las señales de EXAFS del borde Cu K (puntos sólidos) y su correspondiente mejor ajuste (línea sólida). a) Pt0.2Cu4, b) Pt0.5Cu4, c) Pt0.2Cu8, d) Pt0.5Cu8.

El resto de los átomos de Cu se encontró en estado metálico, probablemente formando pequeñas partículas.

Tabla 2. Resultados obtenidos del ajuste de EXAFS de borde Cu K

Catalizador	Par	N	R / Å	$\sigma^2 / \text{Å}^2$
Pt0.2Cu4/Al ₂ O ₃	Cu-O	3.5(7)	1.93(2)	0.005(2)
Pt0.5Cu4/Al ₂ O ₃	Cu-O	3.3(6)	1.92(2)	0.005(2)
Pt0.2Cu8/Al ₂ O ₃	Cu-O	1.4(2)	1.91(1)	0.005(2)
	Cu-Cu	4.0(4)	2.54(1)	0.009(1)
Pt0.5Cu8/Al ₂ O ₃	Cu-O	1.3(1)	1.91(1)	0.005(2)
	Cu-Cu	4.6(4)	2.54(1)	0.009(1)

La Figura 7 y la Tabla 3 muestran los resultados de EXAFS obtenidos del ajuste del borde Pt L₃. Los catalizadores con menor contenido de Pt tienen 2 capas alrededor del Pt, una de

átomos de oxígeno y otra de átomos de cobre, indicando la presencia de una fracción de óxido de platino y una fracción de aleación Pt-Cu.

La fracción de la aleación aumentó con el incremento de la carga de Cu. Cuando la carga de platino era 0.5 %, apareció una nueva capa Pt-Pt, indicando que una fracción de átomos de Pt fueron segregados formando Pt metálico, junto al óxido y a la aleación. Para estos catalizadores también se observó que la fracción de aleación aumentó cuando se acrecentó la carga de cobre. La ausencia de una capa Cu-Pt en el borde Cu-K en los resultados de EXAFS puede ser entendido en términos de la relación atómica Cu/Pt en el catalizador. Así como la cantidad de átomos de Cu en todos los catalizadores es considerablemente mayor en todos los casos y solo una pequeña fracción de ellos están formando la aleación, el número de coordinación promedio que resultaría para la capa Cu-Pt sería demasiado pequeño para ser detectado a partir de los análisis EXAFS.

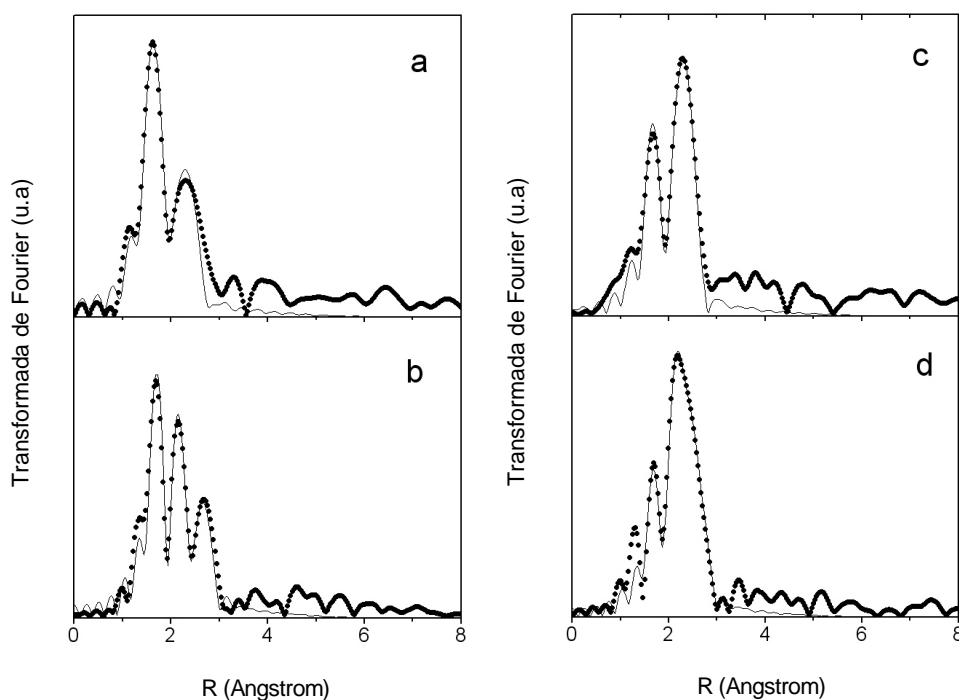


Figura 7. Magnitud de la Transformada de Fourier de las señales EXAFS del borde Pt L3 (puntos sólidos) y su correspondiente mejor ajuste (línea sólida). a) Pt_{0.2}Cu₄, b) Pt_{0.5}Cu₄, c) Pt_{0.2}Cu₈, d) Pt_{0.5}Cu₈.

Tabla 3. Resultados obtenidos para el ajuste del borde Pt L₃ EXAFS

Catalizador	Par	N	R / Å	$\sigma^2 / \text{Å}^2$
Pt0.2Cu4/Al ₂ O ₃	Pt-O	2.2(3)	2.10(1)	0.0018(7)
	Pt-Cu	2.5(7)	2.56(2)	0.010(5)
Pt0.2Cu8/Al ₂ O ₃	Pt-O	1.1(3)	2.10(1)	0.0010(5)
	Pt-Cu	3.7(6)	2.58(2)	0.010(5)
Pt0.5Cu4/Al ₂ O ₃	Pt-O	1.1(2)	2.10(1)	0.0010(5)
	Pt-Cu	2.3(6)	2.53(2)	0.010(5)
	Pt-Pt	1.9(5)	2.72(2)	0.007(1)
Pt0.5Cu8/Al ₂ O ₃	Pt-O	0.7(1)	2.10(1)	0.0010(5)
	Pt-Cu	3.7(7)	2.57(2)	0.010(5)
	Pt-Pt	1.7(7)	2.69(2)	0.006(1)

Los resultados obtenidos mediante DRX, EXAFS y XANES mostraron que los catalizadores están compuestos por una mezcla muy compleja de fases. Las técnicas de EXAFS y XANES indicaron la formación de especies defectivas del tipo CuAl₂O₄, con Cu²⁺ ocupando sitios distorsionados en la superficie de la alúmina en las muestras con menor carga de Cu. En estas muestras no se desarrolló CuO, por lo cual no se formaron clústeres metálicos luego de la reducción. En cambio, en las muestras con 8 % (P/P) de Cu, además de observarse la presencia de Cu²⁺, también se observó CuO y Cu metálico. En todas las muestras se hallaron interacciones entre Pt y Cu, las cuales se incrementan con el aumento del contenido de Cu. De acuerdo con estos resultados, los patrones de difracción de rayos X mostraron la formación de CuO y cristales de Cu. La formación de cristales de Pt metálico se observó únicamente en las muestras con mayor carga del metal noble.

6.1.3.4 Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X

La superficie de los catalizadores se analizó mediante XPS y los espectros de las regiones O 1s, Cu 2p, Pt 4d, Pt 4f-Al 2p, Al 2s, O 1s se obtuvieron utilizando un ánodo de Mg (h·ν = 1253.6 eV). La energía de enlace de C 1s (284.6 eV) fue tomada como referencia. Los análisis se realizaron sobre las muestras previamente calcinadas, que fueron reducidas *in-situ* dentro de la cámara de reacción del espectrómetro, con un flujo de H₂/Ar a 300°C.

En las mediciones de catalizadores Pt/Al₂O₃, la región Al 2p se superpone con la de Pt 4f, la cual es utilizada comúnmente en todos los análisis de compuestos con Pt. Por lo tanto en este estudio se utilizó la señal de Pt 4d, que aunque es más débil que la señal principal del platino, no se superpone con las líneas espectrales de otros componentes. A su vez, la presencia de señales correspondientes al espectro Auger del Cu LMM en la zona espectral de Pt 4d_{3/2} debilita esta señal, por lo cual sólo se tomó en cuenta el pico proveniente del Pt 4d_{5/2}.

En la Figura 8 A y B se muestran los espectros de las regiones Pt 4d_{5/2} y Cu 2p, respectivamente de los diferentes catalizadores.

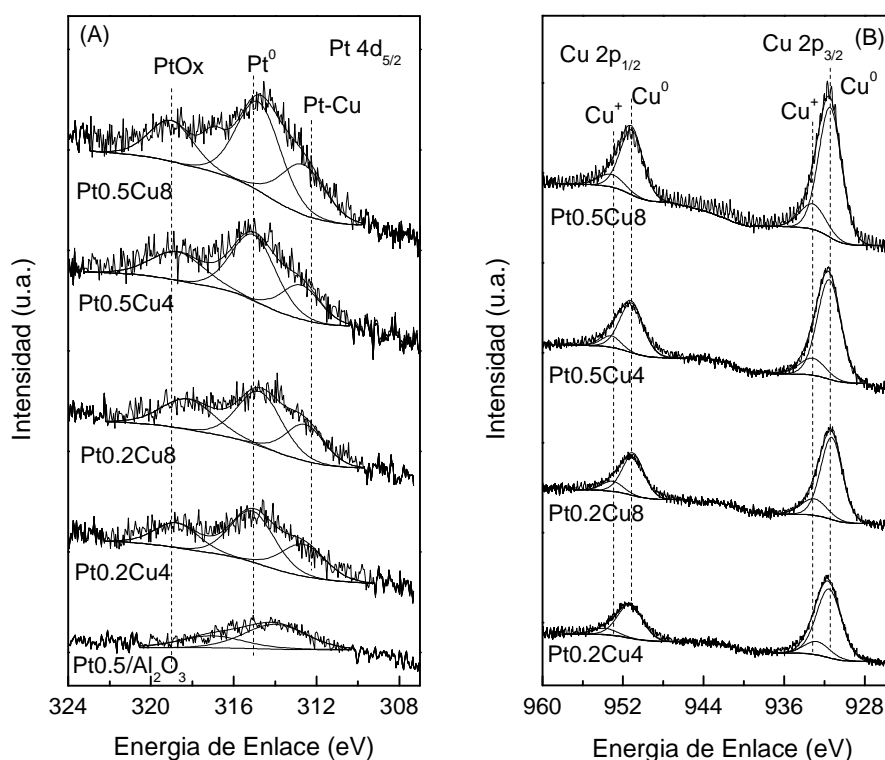


Figura 8. XPS en las regiones Pt 4d_{5/2} (A) y Cu 2p (B).
Espectros de catalizadores Pt-Cu/Al₂O₃.

La descomposición del espectro Pt 4d_{5/2} en componentes individuales reveló la presencia de tres especies diferentes de platino en los catalizadores bimetalicos. La componente

principal, alrededor de 314.7-315.2 eV fue asignada al estado Pt(0), mientras que la componente perteneciente al estado oxidado (Pt-O) se encuentra entre 318.2-318.9 eV [33]. El tercer pico, centrado a 312.5-312.6 eV podría asignarse a Pt(0), perteneciente a un compuesto intermetálico o a una aleación Pt-Cu .

Por otro lado, en la región Cu 2p, las muestras Pt-Cu/Al₂O₃ reducidas in situ a 300 °C mostraron un pico principal perteneciente a Cu 2p_{3/2} a 931.6 eV, el cual fue atribuido a especies Cu(0), y su correspondiente acoplamiento spin-orbital, con un pico a 951.5 eV. Una pequeña asimetría a la izquierda de cada uno de estos picos sugirió la presencia de otro componente en menor concentración, que podría ser asignado a especies Cu⁺. Además la ausencia de picos satélites a mayor energía de enlace (942-943 eV), que son típicos de especies de Cu²⁺, sustentaron esta afirmación [23].

Es importante notar que existe un corrimiento hacia menor energía de enlace en el Cu reducido que está soportado en alúmina, comparado con una lámina de Cu metálico (reportado a 932.5 eV), lo cual sugiere una interacción muy fuerte entre partículas de cobre con la superficie de la alúmina.

Tabla 4. Resultados de XPS. Energía de enlace Pt 4d_{5/2} y Cu 2p_{3/2} y relación atómica superficial

Catalizador	Energía de Enlace (eV) ^a		Relación atómica superficial					
	Pt 4d _{5/2}	Cu 2p _{3/2}	Pt/Cu	Pt/Al x 10 ³	Cu/Al x 10 ²			
Pt0.2Cu4	312.6 (30)	931.5 (83)	0.206	4.9	2.4			
	315.1 (47)					[0.015] ^b	[0.48]	[3.3]
	318.7							
Pt0.2Cu8	312.5 (26)	931.3 (81)	0.218	6.1	2.8			
	314.7 (44)					[0.011]	[0.73]	[6.4]
	318.2							
Pt0.5Cu4	312.7 (23)	931.5 (84)	0.185	4.9	2.6			
	315.0 (51)					[0.039]	[1.2]	[3.1]
	318.7							
Pt0.5Cu8	312.6 (26)	931.4 (82)	0.208	7.0	3.3			
	314.8 (53)					[0.019]	[1.3]	[6.9]
	318.9							
Pt0.5/Al ₂ O ₃	314.0(69)	-	-	1.5	-			
	317.1			[2.6]				

^a Valores entre paréntesis indican el porcentaje.

^b Valores entre corchetes indican relación atómica volumétrica.

Para evitar la superposición de Al 2p - Pt 4f, las relaciones atómicas superficiales Pt/Al y Cu/Al incluidas en la Tabla 4 fueron calculadas teniendo en cuenta para el aluminio el área del pico en la región Al 2s.

En el caso de muestras bimetalicas con contenido de Cu de 4 % (P/P), las relaciones atómicas Cu/Al medidas fueron 0.024 y 0.026. Estos valores resultaron algo menores que las relaciones nominales, lo cual sugiere una dispersión muy elevada de las partículas de cobre en la alúmina. Sin embargo, en los catalizadores con mayor contenido de cobre (8 % P/P), esta relación superficial está muy por debajo de su correspondiente relación volumétrica, lo cual indica que existe una menor dispersión del cobre debido a la formación de partículas de Cu más grandes.

Además en todas las muestras bimetalicas se observó un enriquecimiento superficial de platino, donde la relación superficial Pt/Cu resultó de un orden de magnitud superior a la relación volumétrica. Otro aspecto interesante a destacar es que dicha relación superficial no se modificó sustancialmente con las diferentes cargas metálicas.

Estos resultados permitieron concluir que los átomos de platino están situados preferencialmente en la superficie de los catalizadores, y que una pequeña carga de este metal noble es suficiente para obtener un catalizador muy eficiente.

El enriquecimiento superficial de platino probablemente se deba a la estrategia de preparación seguida. En la misma se combinó la impregnación de la sal de platino en el material Cu/Al₂O₃ con una temperatura de calcinación relativamente baja (300 °C), la cual previene la formación de la espinela inactiva CuAl₂O₄ y favorece las interacciones Pt-Cu, con el Pt preferencialmente expuesto a los reactivos.

Correlacionando los resultados obtenidos mediante diversas técnicas de caracterización con aquellos obtenidos en las evaluaciones catalíticas se puede especular que la conversión de CO se incrementa por la presencia de interacciones Pt-Cu y/o la formación de CuO y especies de Cu metálico. Estas características son más evidentes en Pt_{0.5}Cu₈/Al₂O₃ el cual es, dentro de este grupo de catalizadores estudiados, el único que alcanzó conversión de CO casi completa a 115 °C. Otra característica importante de este

catalizador, y del catalizador Pt_{0.5}Cu₄/Al₂O₃ es la formación de pequeñas partículas de platino metálico, las cuales no fueron observadas en los catalizadores con 0.2 % (P/P) de Pt.

La interacción superficial que puede ocurrir durante la reacción da lugar a un mecanismo bifuncional redox [21]. El incremento en la actividad catalítica observado luego de la adición de Pt al catalizador Cu/Al₂O₃ puede ser explicado tomando en cuenta que el metal noble provee sitios para la adsorción de CO, y luego la adsorción es seguida por la oxidación a partir de los átomos de oxígeno asociados con las partículas de Cu. Aunque existe una competencia entre CO e H₂ por los sitios de adsorción, a bajas temperaturas prevalece la adsorción de CO, con lo cual la selectividad es mayor [21]. Por otro lado, a temperaturas más elevadas ocurre la adsorción de H₂, dando lugar a menores valores de selectividad. Probablemente las muestras con el menor contenido de Cu son menos activas debido a que el Cu se encuentra principalmente bajo la forma de especies del tipo espinela defectiva CuAl₂O₄, las cuales son menos reducibles si se las compara con el CuO. Del mismo modo, los catalizadores con menor carga de Pt podrían ser menos activos debido a la formación de especies de platino aisladas en lugar de cristales metálicos.

6.1.3 Algunas consideraciones sobre el mecanismo de reacción

Para la reacción de oxidación preferencial sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃ se ha reportado que existe una adsorción competitiva entre CO, H₂ y O₂ sobre un mismo sitio. A bajas temperaturas la superficie se encuentra cubierta por CO e impide la adsorción de O₂ e H₂. Estos últimos pueden adsorberse sólo cuando se desorbe el CO, es decir, a temperaturas mayores [21].

Cuando se añade otro elemento al sistema Pt/Al₂O₃, mejora notablemente el comportamiento catalítico. En este sentido, Komatsu et al. postularon que cuando el platino se encuentra formando una aleación con cobre, se debilita la adsorción del CO, pero permite la adsorción de oxígeno.

En sistemas catalíticos formados por una aleación Pt- M (M: metal de transición), la fase bimetalica se genera en la síntesis o durante el tratamiento de reducción. Sin embargo, cuando el catalizador es sometido a las condiciones de reacción de la COPrOx, el metal noble se segrega y además es posible la formación de un óxido metálico, MOx [21]. Al estar estas especies en íntimo contacto, la presencia de MOx no sólo proporciona el oxígeno reactivo, sino también debilita la adsorción de CO sobre el Pt debido a la fuerte interacción entre ellos.

La existencia de especies Pt-CuOx que se derivan de la aleación de Pt-Cu, funciona como sitios activos duales donde el CO adsorbido sobre el Pt reacciona con el oxígeno activo proporcionado por CuO en la interfase (Figura 9).

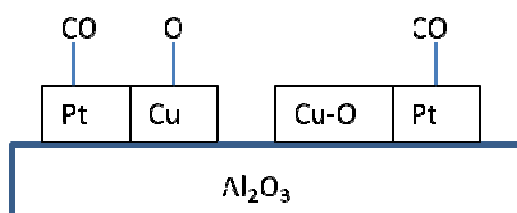


Figura 9. Esquema de mecanismo de reacción con catalizadores Pt-Cu/Al₂O₃.

6.2. Catalizadores monolíticos

6.2.1. Preparación de catalizadores

La preparación se llevó a cabo utilizando un sustrato de cordierita Corning®, de 400 celdas por pulgada cuadrada. Al igual que con los otros catalizadores estructurados, se cortaron piezas de cordierita con una sección cuadrada de 1 cm x 1cm, y 2 cm de longitud, las cuales se limpiaron con acetona y agua.

Se prepararon cuatro catalizadores estructurados por el método de washcoating. Las suspensiones utilizadas se realizaron con cada uno de los cuatros catalizadores en polvo previamente sintetizados y calcinados, los cuales se suspendieron en agua destilada, con una concentración de 20 % (P/P). Para los cuatro catalizadores fueron necesarias cuatro inmersiones de los monolitos en su respectiva suspensión, para alcanzar una carga de catalizador de alrededor del 12 % con respecto a la masa de monolito de cordierita.

Una vez preparados, estos catalizadores se calcinaron en flujo de aire a 300 °C, durante tres horas.

Los monolitos fueron denominados de acuerdo a los catalizadores en polvo que les dieron origen, de la siguiente manera: Pt0.2Cu4/M, Pt0.2Cu8/M, Pt0.5Cu4/M yPt0.4Cu8/M

6.2.2 Evaluación catalítica

Antes de ser evaluados, los catalizadores estructurados fueron reducidos en flujo de H₂(20%)/He, a 5 °C·min⁻¹ hasta 300°C, durante dos horas. Las condiciones de reacción fueron similares a las empleadas con los catalizadores en polvo. La corriente de alimentación contenía 1% CO, 1% CO, 40 % H₂ y He. El caudal total se ajustó de acuerdo a la masa de catalizador incorporado a cada monolito, y manteniendo la relación *Masa de catalizador/Caudal total* = 2.1 mg·cm⁻³·min.

La Figura 10 exhibe las curvas de conversión de CO (A) y de selectividad de O₂ hacia la reacción de formación de CO₂ (B).

Puede observarse que los catalizadores con mayor contenido de platino mostraron mejor comportamiento que aquellos con 0.2 % (P/P). En este sentido, el catalizador Pt0.5Cu4/M alcanzó 96 % de conversión de CO a 110 °C, mientras que el catalizador Pt0.5Cu8/M mostró el máximo de conversión de 90 % a 120 °C.

Por otro lado, en los catalizadores con 0.2 % de Pt, las curvas de conversión de CO resultaron muy similares. El monolito con 8 % (P/P) Cu alcanzó la máxima conversión de CO de 84 % a 150 °C, en tanto que con el restante catalizador se obtuvo 87 % de conversión a 160 °C.

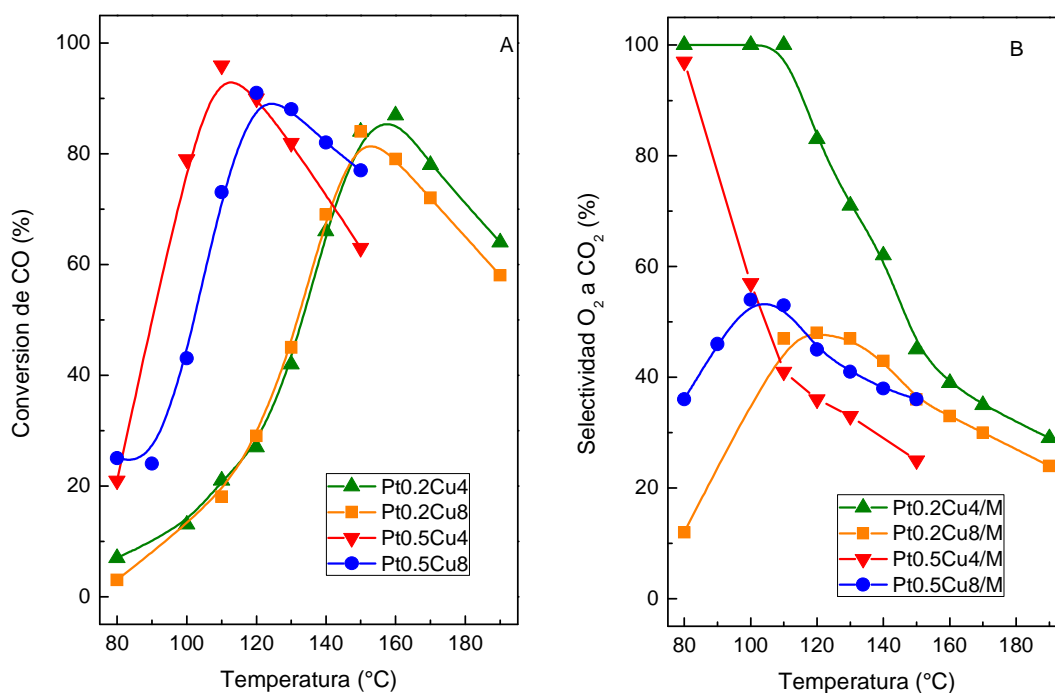


Figura 10. Oxidación Preferencial de CO. Catalizadores estructurados.
Condiciones de reacción: 1% CO, 1% O₂, 40 % H₂, He. W/F: 2.1 mg·cm⁻³·min.

En general los valores de los máximos de conversión que se obtuvieron con los catalizadores estructurados estuvieron muy próximos a los de los catalizadores en polvo, aunque en el caso de los monolitos con menor contenido de cobre, la temperatura a la que se alcanzó el máximo fue alrededor de 20°C superior.

Con respecto a la selectividad, la principal diferencia ocurre en las curvas correspondientes a los catalizadores con mayor contenido de cobre, donde se observa un máximo de 54 % a 100 °C y 48 % a 120 °C para los catalizadores Pt0.5Cu8/M y Pt0.2Cu8/M, respectivamente.

En los monolitos con 4 % de Cu las curvas de selectividad decrecen con el aumento de la temperatura, de manera similar a lo observado en catalizadores en polvo.

Zhang et al. [34] estudiaron sistemas Pt(5%)-Cu-Fe/Al₂O₃ soportados sobre monolitos de cordierita. Ellos analizaron diferentes condiciones de operación (concentración de O₂, adición de agua o CO₂, velocidad espacial). En condiciones similares a las utilizadas en este trabajo, ellos reportaron conversión total en un intervalo entre 50-150°C.

6.2.3 Caracterización Fisicoquímica

6.2.3.2. Microscopia electrónica de barrido

La morfología de los cubrimientos catalíticos se analizó mediante microscopia electrónica. En la Figura 11 A y B se muestran las micrografías de los films correspondientes a Pt0.2Cu8/M y Pt0.5Cu8/M, respectivamente.

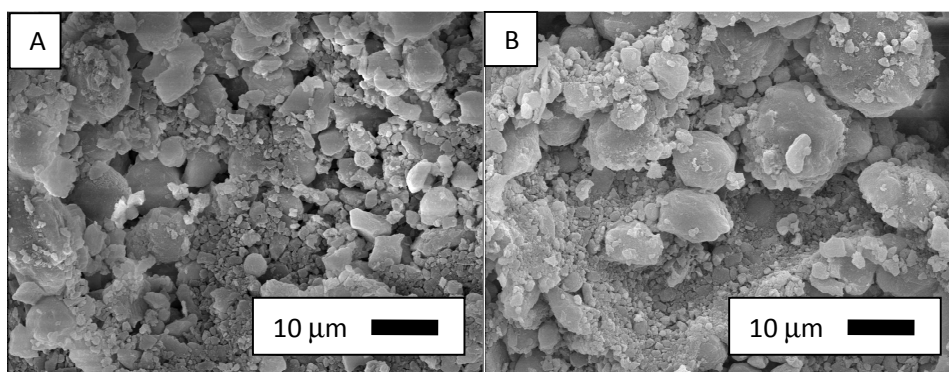


Figura 11. Micrografía Electrónica de Barrido. A: Pt0.2Cu8/M, B: Pt0.5Cu8/M

En ambas micrografías se observa que los macroporos de la cordierita fueron completamente cubiertos por las partículas de catalizador. Tanto en Pt0.2Cu8/M como en Pt0.5Cu8/M el cubrimiento está constituido por partículas no uniformes y polidispersas.

6.2.3.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Los catalizadores estructurados Pt0.2Cu8/M, Pt0.5Cu4/M y Pt0.5Cu8/M fueron reducidos in situ antes de ser analizados por XPS. Debido a que Pt0.5Cu4/M fue el catalizador más activo, éste se analizó también luego de ser utilizado en la evaluación catalítica.

En estos catalizadores estructurados además de estudiar las regiones Cu 2p, Pt 4d, O 1s, Al 2s, Al 2p-Pt 4f como se hizo con los catalizadores en polvo, se midieron las regiones Mg 2p y Si 1s, pertenecientes a los componentes de la cordierita. Se utilizó el ánodo de Mg como fuente de rayos X y al pico de C 1s como energía de enlace de referencia (284.6 eV).

La Figura 12 muestra los espectros de las regiones Pt 4d_{5/2} (A) y Cu 2p (B).

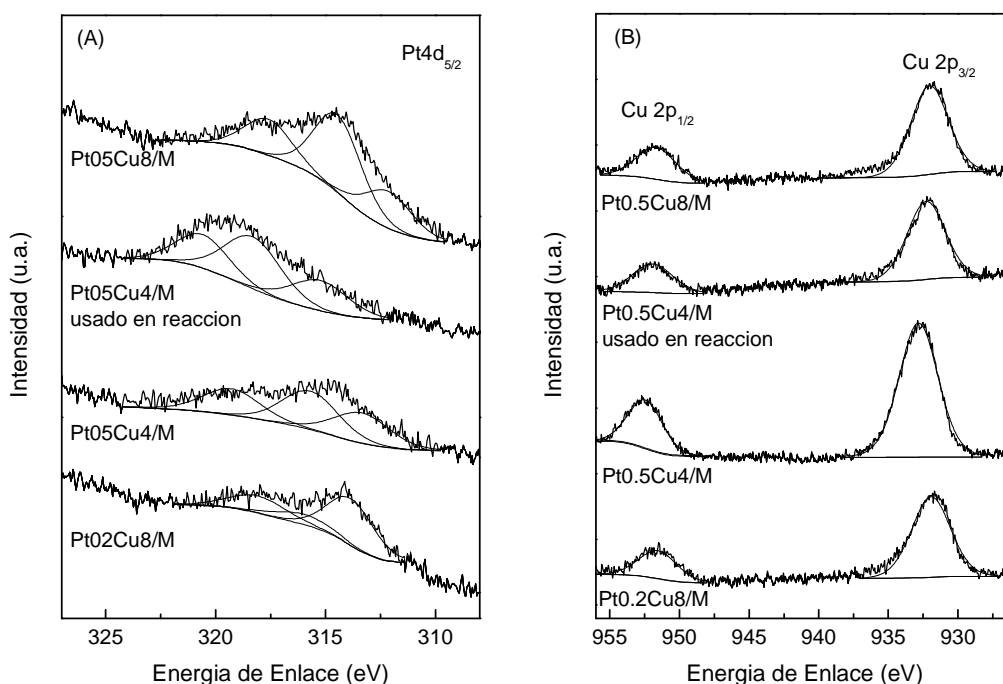


Figura 12. XPS en las regiones Pt 4 d_{5/2} (A) y Cu 2p_{3/2} (B). Espectros de catalizadores estructurados Pt-Cu/Al₂O₃.

Las señales de las regiones de Pt 4d fueron ajustadas con tres picos, indicando por lo tanto la presencia de tres especies de platino. La componente principal, alrededor de 315 eV, fue asignada a Pt (0). Aquellas presentes a mayor energía de enlace correspondían a un estado más oxidado de este metal (PtOx), mientras que las que se encontraban a menor energía de enlace podrían ser asociadas a especies de Pt(0) pertenecientes a la aleación metálica Pt-Cu. En el espectro correspondiente a Pt0.5Cu4/M, analizado luego de la reacción, se puede observar un incremento de la componente asociada a PtOx, si se compara con el espectro del mismo catalizador reducido.

Todos los espectros Cu 2p presentes en la Figura 12 B muestran el acoplamiento spin-orbital Cu 2p_{3/2}-Cu 2p_{1/2}, tal como fue observado previamente con los catalizadores en polvo. En los catalizadores reducidos, los valores de energía de enlace correspondientes a Cu 2p indican la formación de Cu(0) (Tabla 5). En cambio, en el catalizador que fue analizado luego de ser utilizado en reacción se observa un leve corrimiento a mayor energía de enlace. Esto revela que podrían estar también presentes especies de Cu oxidado, sin embargo la ausencia de picos satélites (asociados a Cu²⁺) indicaría que se trata de especies Cu⁺, que coexistirían con Cu(0).

Tabla 5. Resultados XPS monolitos.

Catalizador	Energía de enlace (eV)/FWMH			Relación atómica Pt/Cu	
	Pt 4d _{5/2}	Cu 2p _{3/2}	Cu 2p _{1/2}	Superficial	Volumétrica
Pt0.2Cu8/M	313.8 (2.5)	931.9 (3.3)	951.5 (3.2)	0.17	0.011
	316.0 (2.9)				
	318.1 (3.0)				
Pt0.5Cu4/M	313.3 (3.0)	932.2 (3.2)	951.9 (3.4)	0.20	0.039
	315.7 (3.0)				
	319.3 (3.0)				
Pt0.5Cu4/M usado	315.3 (3.0)	932.8 (3.2)	952.4 (2.9)	0.15	0.039
	318.3 (3.0)				
	320.6 (2.8)				
Pt0.5Cu8/M	312.1 (2.5)	932.1 (3.2)	951.6 (3.3)	0.31	0.019
	314.4 (2.5)				
	317.6 (2.5)				

Por otro lado, la relación atómica superficial Pt/Cu resultó mayor a la obtenida volumétricamente, indicando que existe un enriquecimiento superficial del metal más activo para la reacción, tal como ocurrió con los catalizadores en polvo.

6.3 Conclusiones

Los catalizadores bimetálicos preparados en este trabajo están conformados por una mezcla compleja de fases que dependen fuertemente de las cargas de Pt y Cu. Para las muestras con 4 % (P/P) de Cu, es predominante la formación de especies del tipo CuAl₂O₄, donde el Cu²⁺ ocupa sitios distorsionados en la superficie de la alúmina. En las muestras con 8 % de Cu se observó la presencia de CuO y cobre metálico en la forma de pequeños cristales, además de Cu²⁺.

En los catalizadores con 0.2 % y 0.5 % de Pt se producen interacciones entre el Cu y el Pt, las cuales probablemente son aleaciones metálicas, y cuyo contenido se incrementó con el aumento de cobre. Los cristales de Pt metálicos son únicamente observados por medio de la técnica EXAFS en las muestras con mayor contenido del metal noble.

Las medidas de actividad catalítica sugieren que la conversión de CO es mejorada por la presencia de interacciones Pt-Cu y/o la formación de CuO y especies de Cu metálicos. Ambas características son más evidentes para los catalizadores Pt0.5Cu8/Al₂O₃, la cual es la formulación más activa. La formación de pequeñas partículas de Pt metálicas en este sólido también juega un rol importante en la mejora del desempeño del catalizador.

Por lo tanto, la mayor conversión de CO en muestras Pt0.5Cu8/Al₂O₃ podría ser interpretada en términos de una formación simultánea de pequeños cristales de Pt en contacto muy cercano con el CuO, donde las primeras especies favorecen la adsorción de CO, que luego se oxida con el oxígeno asociado a CuO.

Probablemente, las muestras con menor contenido de Cu son menos activas debido a que el cobre se encuentra bajo la forma de especies del tipo CuAl₂O₄, la cual es menos reducible si se compara con CuO.

Los resultados de XPS mostraron un marcado enriquecimiento superficial en Pt en todas las muestras. Por lo tanto, una pequeña cantidad del metal noble fue suficiente para obtener un catalizador efectivo. Este enriquecimiento superficial en Pt fue probablemente debido a la estrategia de la impregnación de la sal de platino sobre Cu/Al₂O₃ con una temperatura de calcinación relativamente baja (300 °C), lo cual previene la formación de cristales bien constituidos de la espinela CuAl₂O₄.

En cuanto a los catalizadores estructurados, se obtuvieron muy buenos resultados de conversión de CO. Análogamente a lo reportado con los catalizadores en polvo, los monolitos con mayor carga de platino mostraron las conversiones de CO más elevadas entre 110 -120 °C. Además los valores de conversión alcanzados por los monolitos fueron muy cercanos a los obtenidos por los polvos. Esto puede deberse a que en estos sistemas se forma una capa homogénea en la superficie de las paredes del monolito, hecho que no ocurrió en los catalizadores soportados Co/ZrO₂ y Co/CeO₂, lo cual generaba limitaciones difusivas. Mediante caracterización superficial se observaron las mismas especies que se habían detectado en los catalizadores en polvo.

Los resultados obtenidos y las conclusiones alcanzadas han sido presentados en diversos congresos nacionales e internacionales y publicados en el siguiente trabajo:

“Preferential CO Oxidation on Pt-Cu/Al₂O₃ catalysts with low Pt loadings”, Leticia E. Gómez, Brenda M. Sollier, Martín D. Mizrahi, José M. Ramallo López, Eduardo E. Miró, Alicia V. Boix, International Journal of Hydrogen Energy. (En Prensa, 2014)

6.4 Referencias

- [1] M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, J. Catal 171 (1997) 93-105.
- [2] A. Manasilp, E. Gulari, Appl. Catal. B: Environmental 37 (2012) 17-25.

- [3] R. Padilla, M. Benito, L. Rodríguez, A. Serrano-Lotina, L. Daza, J. Power Sour. 192 (2009) 114-119.
- [4] I. H. Son, M. Shamsuzzoha, A. M. Lane, Journal of Catalysis 210 (2002) 460 - 465.
- [5] F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, Appl. Catal. B: Environmental 54 (2004) 59-66
- [6] P.V. Snytnikov, V.A. Sobyenin, V.D. Belyaev, P.G. Tsyrlunikov, N.B. Shitova, D.A. Shlyapin, Appl. Catal. A: General 239 (2003) 149–156.
- [7] Y.F. Han, M. Kinne, R.J. Behm, Appl. Catal. B: Environmental 52 (2004) 123-134
- [8] Y.H. Kim, S.D. Yim, E.D. Park, Catal. Today 185 (2012) 143-150
- [9] C. Wang, B. Li, H. Lin, Y. Yuan, J. Power Sourc. 202 (2012) 200- 208
- [10] H. Tanaka, S. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, Appl. Catal. A: General 250 (2003) 255-263.
- [11] Y.F. Han, M.J. Kahlich, M. Kinne, R.J. Behm, Appl. Catal. B: Environmental 50 (2004) 209-218.
- [12] J. Fonseca, S. Royer, N. Bion, L. Pirault-Roy, M.C. Rangel, D. Duprez, F. Epron, Appl. Catal. B: Environmental 128 (2012) 10-20.
- [13] T. Shodiya, O. Schmidt, W. Peng, N. Hotz, J. Catal. 300 (2013) 63–69
- [14] O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlögl, J. Catal. 237 (2006) 1-16.
- [15] T. Mozer, F.B. Passos, Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 13369-13378.
- [16] J. Kugai, T. Moriya, S. Seino, T. Nakagawa, Y. Ohkubo, H. Nitani, T.A. Yamamoto, Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 4456-4465.
- [17] Y. Liu, B. Liu, Y. Liu, Q. Wang, W. Hu, P. Jing, L. Liu, S. Yu, J. Zhang, Appl. Catal. B: Environmental 142-143 (2013) 615-625.
- [18] S. Y. Chin, O.S. Alexeev, M. D. Amiridis, J. Catal. 243 (2006) 329-339.
- [19] D.I. Potemkin, E.Yu. Filatov, A.V. Zadesenets, P.V. Snytnikov, Yu.V. Shubin, V.A. Sobyenin, Chemical Engineering Journal 207–208 (2012) 683–689
- [20] T. Komatsu, M. Takasaki, K. Ozawa, S. Furukawa, A. Muramatsu, J. Phys. Chem C 117 (2013) 10483-10491.

- [21] K. Liu, A. Wang, T. Zhang, *ACS Catal.* 2 (2012) 1165-1178.
- [22] H. Tanaka, M. Kuriyama, Y. Ishida, S. Ito, K. Tomishige, K. Kunimori, *Appl. Catal. A: General* 343 (2008) 117-124.
- [23] F. Vila, M. López Granados, M. Ojeda, J.L.G. Fierro, R. Mariscal, *Catal. Today* 187 (2012) 122-128.
- [24] L.S. Kau, D.J. Spira-Solomon, J.E. Penner-Hahn, K.O. Hodgson, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6433-6442.
- [25] J.E. Penner-Hahn, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 161-177.
- [26] J.M. Ramallo-López, E.J. Ledez, F.G. Requejo, J.A. Rodríguez, J.Y. Kim, R. Rosas-Salas, J.M. Domínguez, *J. Phys. Chem. B*, 108(2004) 20005-20010.
- [27] P.W. Park, J.S. Ledford, *Appl. Catal. B: Environmental* 15 (1998) 221-231.
- [28] G. Centi, S. Perathoner, *Appl. Catal. A: General* 132 (1995) 179-259.
- [29] B.R. Strohmeier, D.E. Leyden, R. Scott Field, D.M. Hercules, *J. Catal.* 94 (1985) 514-530.
- [30] A. Wolberg, J.F. Roth, *J. Catal.* 15 (1969) 250-255.
- [31] K. Shimizu, H. Maeshima, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (2000) 2435-2439.
- [32] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* 12 (2005) 537-541.
- [33] A.S. Ivanova, E.M. Slavinskaya, R.V. Gulyaev, V.I. Zaikovskii, O.A. Stonkus, I.G. Danilova, L.M. Plyasova, I.A. Polukhina, A.I. Boronin, *Appl. Catal. B: Environmental* 97 (2010) 57-71.
- [34] Q. Zhang, L. Shore, R.J. Farrauto, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 10874-10880.

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS

FUTURAS

Aspectos Generales

Catalizadores en polvo

Catalizadores Estructurados

Perspectivas Futuras

7. Conclusiones Finales y Perspectivas Futuras

7.1 Conclusiones Finales

7.1.1 Aspectos generales

Durante el trabajo de Tesis se estudiaron diversos sistemas catalíticos destinados a la reacción de Oxidación Preferencial de CO.

En primer lugar se estudiaron sistemas basados en Co/ZrO₂. En los mismos se pudo comprobar que los centros activos para la reacción en estudio los proporcionaba el cobalto, bajo la forma del óxido Co₃O₄ (2Co³⁺-Co²⁺-4O²⁻). Por su parte, si bien el soporte ZrO₂ no intervenía directamente en el mecanismo de reacción, sí favorecía la formación de estos óxidos. Estos catalizadores mostraron muy buen desempeño catalítico, alcanzando con el mejor de estos catalizadores, 90 % de conversión de CO a 200 °C.

Teniendo en cuenta que esta especie de cobalto había resultado muy activa y sumado al aspecto económico se decidió continuar con el estudio de catalizadores basados en este metal, pero utilizando un soporte diferente, como es el CeO₂. En este caso, el comportamiento catalítico fue superior al obtenido con los Co/ZrO₂. Se observó una mayor interacción entre el cobalto y la ceria. Según se pudo estudiar, durante la reacción química, la especie Co³⁺ se reducía a Co²⁺ al oxidar al CO, y se postuló que el CeO₂ era el encargado de suministrarle oxígeno para reoxidar la especie. En este sentido, se observó mediante TPR que las especies de cobalto se reducían a una temperatura menor que en las Co/ZrO₂, existiendo consenso en la bibliografía en que esto se debe a las especies de oxígeno lábiles del CeO₂ que promueven la reducción del Co.

Posteriormente se estudió el efecto de un promotor como el Mn en un sistema catalítico formado por óxidos de cobalto, cerio y manganeso. Afortunadamente se observaron resultados aun superiores a los hallados con los catalizadores Co/CeO₂; principalmente se logró mantener una mayor ventana de temperatura de conversión total de CO (150-

200°C). Además, para los catalizadores más activos, la selectividad fue mayor, fundamentalmente a bajas temperaturas y hasta 140°C.

Por último se estudió un sistema diferente a los anteriores, el cual estaba compuesto por Pt-Cu, soportado en alúmina. Si bien los metales nobles fueron ampliamente estudiados, en general los trabajos reportados contaban con cargas de Pt superiores a las que se presentaron en este trabajo (0.2-0.5 % P/P). La estrategia de preparación de estos materiales permitió obtener con el mejor de los catalizadores conversión de CO de 98 % a 115 °C. Estos sólidos fueron caracterizados mediante diversas técnicas y permitieron establecer que los sistemas se encontraban formados por una mezcla de fases, cuya forma dependía de la concentración de estos metales. En estos materiales las medidas de actividad catalítica sugirieron que la conversión de CO fue mejorada por la presencia de interacciones Pt-Cu y/o la formación de CuO y especies de Cu metálico. La mayor conversión de CO se observó en los catalizadores con mayor carga de Pt.

7.1.2 Catalizadores en polvo

7.1.2.1 Catalizadores Co/ZrO₂

Los catalizadores en polvo Co/ZrO₂ preparados por impregnación húmeda fueron estudiados en un amplio rango de concentración de Co (5-30 % P/P). En los mismos se pudo observar que los valores de conversión de CO se incrementaban con el aumento del contenido de Co, alcanzando un valor de 96 % a 200 °C. Sin embargo, los valores de selectividad mostraron una tendencia decreciente a partir de un contenido de Co de 15 % P/P.

Los resultados de caracterización por DRX y espectroscopia L. Raman de los catalizadores en polvo revelaron la presencia de la espinela Co₃O₄ dispersa sobre el soporte ZrO₂. Aunque mediante XPS se detectó la presencia de esta especie en la superficie del catalizador, los resultados obtenidos con espectroscopia UV-visible indicaron que la espinela no se encontraba completamente desarrollada. Por lo tanto, no se pudo

descartar la formación incipiente de una estructura de pre-espinela, la cual contiene a la especie Co^{2+} en coordinación octaédrica.

7.1.2.2 Catalizadores Co/CeO₂

Los catalizadores en polvo Co/CeO₂ con 10 % P/P de Co resultaron muy activos en la reacción de COPrOx. En particular, el sólido preparado por co-precipitación resultó un catalizador efectivo, alcanzando 100 % de conversión de CO y 57 % de selectividad a 165 °C y mostró un desempeño catalítico algo superior al catalizador preparado por impregnación húmeda.

Mediante estudios de caracterización efectuados con diferentes técnicas, fundamentalmente DRX y espectroscopia L. Raman, se demostró que la espinela Co₃O₄ es la principal especie que contiene al cobalto, y que al igual que en los catalizadores Co/ZrO₂, fue la especie activa para esta reacción. Los análisis llevados a cabo por XPS sobre la superficie de estos materiales demostraron que si bien las dos especies de cobalto (Co^{2+} y Co^{3+}) que componen a la espinela se encontrarían presentes, la especie Co^{3+} estaba en mayor proporción.

En este sistema Co/CeO₂ se observó una mayor interacción entre Co y Ce que en el caso de Co/ZrO₂. Fue propuesto que el este catalizador sigue un mecanismo de óxido-reducción del tipo Mars van Krevelen, donde el sitio activo del cobalto es permanentemente reoxidado por el oxígeno provisto por el CeO₂.

7.1.2.3 Catalizadores MnCoCe

Los catalizadores compuestos por óxidos mixtos Mn-Co-Ce resultaron activos, selectivos y estables para la reacción de COPrOx. Se estudiaron diferentes formulaciones con 10 % (P/P) de Co y diversas relaciones atómicas Mn/Co. El catalizador preparado con una relación atómica Mn/Co=1/4 resultó muy activo. El mismo alcanzó conversión completa de CO a 150 °C, y mantuvo este valor prácticamente hasta 200 °C. Además, a 150 °C, la

selectividad mostró un valor muy alto, cercano a 80 %. Los catalizadores con relaciones Mn/Co=1/8 y 1/1, también mostraron valores muy elevados de conversión de CO.

Por otro lado, cuando el manganeso se encontraba presente en pequeñas cantidades, se observó un marcado incremento en la superficie específica, con respecto al catalizador CoCe, mientras que para cantidades más grandes de Mn, esta superficie disminuyó. Por lo tanto, se pueden relacionar dos importantes factores con el incremento en la conversión de CO al incorporarse una pequeña cantidad de Mn: el aumento en las áreas superficiales y la mejora en las propiedades redox del Co. En estos catalizadores, el mecanismo de reacción sería muy similar al de los catalizadores Co/CeO₂, pero con la ventaja adicional que ofrece el Mn de poder atravesar fácilmente varios estados de oxidación y colaborar de esta manera con el transporte de oxígeno, necesario para reoxidar los sitios activos de Co.

Estos catalizadores MnCoCe fueron profundamente estudiados mediante técnicas espectroscópicas. Los resultados de XPS mostraron que en todos los casos la superficie catalítica se enriqueció en Mn, mientras que lo contrario ocurrió con el Co. Por lo cual, el comportamiento más pobre observado con el catalizador con mayor carga de Mn podría estar relacionado con la falta de accesibilidad de las moléculas de los reactivos a sitios activos Co.

Por otro lado, se demostró que después de 75 horas de reacción y con CO₂ incluido en la alimentación, no se detectó la formación de carbonato en la muestra más activa y las relaciones atómicas superficiales se mantuvieron constantes, estando estos resultados en consonancia con la elevada estabilidad catalítica de la muestra. El único efecto que se observó después de la reacción fue un fuerte aumento de la relación de superficial Co²⁺/Co³⁺. Esta reducción de la superficie probablemente tuvo lugar al comienzo de la reacción debido a la marcada atmósfera reductora. Además los experimentos llevados a cabo mediante espectroscopia Laser Raman mostraron solo una leve reducción superficial en el intervalo de temperatura en el cual se lleva a cabo la reacción química.

7.1.2.4 Catalizadores Pt-Cu/Al₂O₃

Los catalizadores Pt-Cu/Al₂O₃ constituyeron un grupo muy atractivo de catalizadores para la reacción de COPrOX. El catalizador que resultó más activo fue el que contenía 0.5 % (P/P) de Pt y 8 % P/P de Cu, el cual alcanzó 98 % de conversión a 115 °C. Los catalizadores con 0.2 % de Pt mostraron un comportamiento catalítico algo menor que los que contenían 0.5 % de Pt, y la máxima conversión lograda fue de 90 % a 125 °C.

Mediante diversas técnicas tales como XANES, EXAFS, DRX y TPR se reveló que estos catalizadores bimetalicos estaban conformados por una mezcla compleja de fases que dependían fuertemente de las cargas de Pt y Cu. En las muestras con 4 % (P/P) de Cu, se observó predominante la formación de especies del tipo CuAl₂O₄, los cuales no promueven la reacción de oxidación, y donde el Cu²⁺ ocupa sitios distorsionados en la superficie de la alúmina. En las muestras con 8 % de Cu se detectó la presencia de CuO y cobre metálico en la forma de pequeños cristales, además de Cu²⁺.

En los catalizadores con 0.2 % y 0.5 % de Pt se observaron interacciones entre el Cu y el Pt, las cuales probablemente fueran aleaciones metálicas, y cuyo contenido se incrementó con el aumento de cobre. Los cristales de Pt metálicos fueron únicamente observados por medio de la técnica EXAFS en las muestras con mayor contenido del metal noble.

Los experimentos catalíticos sugirieron que los valores elevados de conversión de CO se debían a la presencia de interacciones Pt-Cu y/o la formación de CuO y especies de Cu metálicos, siendo estas características más evidentes en el catalizador Pt0.5Cu8/Al₂O₃. La formación de pequeñas partículas de Pt metálico en este sólido también podría jugar un rol importante en la mejora del desempeño del catalizador.

Probablemente, las muestras con menor contenido de Cu fueron menos activas debido a que el cobre se encontraría bajo la forma de especies del tipo CuAl₂O₄, la cual es menos reducible si se compara con CuO.

Los resultados de XPS mostraron un marcado enriquecimiento superficial en Pt en todas las muestras. Por lo tanto, una pequeña cantidad del metal noble resultó suficiente para obtener un catalizador efectivo. Este enriquecimiento superficial en Pt observado

probablemente se deba a la impregnación de la sal de platino sobre $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con una temperatura de calcinación relativamente baja ($300\text{ }^\circ\text{C}$), lo cual previene la formación de la espinela CuAl_2O_4 , que no es activa para la reacción en estudio.

7.1.3 Catalizadores estructurados

Los monolitos de cordierita cubiertos con catalizadores Co/ZrO_2 constituyeron un sistema muy atractivo para su aplicación en la reacción de COPrOx. Entre los catalizadores estudiados en este trabajo, aquel preparado con Nyacol como fuente de ZrO_2 (M4) mostró la mayor actividad para la oxidación preferencial de CO, con un valor de 95 % de conversión de CO y 60 % de selectividad a $230\text{ }^\circ\text{C}$. En el caso del monolito preparado con el polvo de ZrO_2 comercial, se obtuvo 80 % de conversión de CO y 45% de selectividad a $250\text{ }^\circ\text{C}$ (M3).

El mejor comportamiento catalítico del catalizador M4 podría atribuirse a la estructura más abierta de la capa de ZrO_2 , que favorece el proceso de difusión de los reactivos hacia los sitios activos. Este monolito fue muy estable durante 100 horas de reacción, sufriendo solamente una pequeña caída en la conversión de CO, al pasar de 95 a 86 %. Sin embargo, el mismo presentó una estabilidad mecánica algo menor, posiblemente debido a la formación de grietas superficiales interconectadas. La utilización de Nyacol como fuente de circonia no alteró la naturaleza de las especies de cobalto presentes en los catalizadores monolíticos.

Por otro lado, si bien los valores de conversión de CO obtenidos con estos monolitos más activos no fueron muy diferentes a los alcanzados con los catalizadores en polvo, se observó que estos máximos se encontraban a una temperatura superior a la de los polvos, aproximadamente, entre 30 y $40\text{ }^\circ\text{C}$. Esta diferencia podría atribuirse a limitaciones de transferencia de masa en los cubrimientos catalíticos. Además se percibió una diferencia en la forma de la curva de selectividad obtenida con los catalizadores en polvo y monolíticos, la cual fue asociada al efecto diferente que provocaba el pretratamiento en ambos tipos de catalizadores.

El comportamiento catalítico de los catalizadores estructurados Co/CeO₂ fue superior con respecto a los Co/ZrO₂. Más allá que los mismos fueron preparados de forma distinta, no se reportó una mayor diferencia en los resultados. Estos monolitos lograron conversión de CO cercana a 100 %, a 200 °C. Al igual que lo que sucedió con los sistemas Co/ZrO₂, los catalizadores estructurados alcanzaron el máximo de conversión a una temperatura superior a la alcanzada con los catalizadores en polvo (165-175 °C).

Por otro lado, el catalizador CoCe(I)/M, preparado a partir del polvo de CeO₂, fue estable durante más de 100 horas de reacción a 190 °C. En el transcurso de esta evaluación se observó un pequeño decaimiento de la conversión de CO, de 99 % a 96 %, y un leve incremento de la selectividad. Además, los cubrimientos catalíticos de todos los monolitos presentaron muy buena adherencia mecánica luego del tratamiento en ultrasonido. La caracterización realizada mediante espectroscopia L. Raman mostró en todos los casos las señales características del Co₃O₄ y del CeO₂, en coincidencia con los catalizadores en polvo

El catalizador estructurado preparado a partir de polvo MnCoCe(1/4) presentó valores de conversión de CO comparables a los de Co/CeO₂ ya que su máximo fue de 96 % a 200 °C. Además, a temperaturas menores a las de máxima conversión este monolito mostró valores más elevados que Co/CeO₂ y Co/ZrO₂. Del mismo modo que lo observado en los dos sistemas anteriores, la máxima conversión de CO fue lograda a mayor temperatura que el catalizador en polvo MnCoCe(1/4). Por otro lado, la curva de selectividad obtenida presentó un máximo, mientras que en catalizadores MnCoCe en polvo siempre se observó una curva decreciente con el aumento de la temperatura. La caracterización realizada sobre este catalizador mostró que las especies presentes eran prácticamente las mismas que las existentes en el polvo.

Por último, los monolitos preparados a partir de los catalizadores Pt-Cu/Al₂O₃ resultaron muy activos en la reacción de COPrOx, y en este caso mostraron valores de conversión de

CO muy cercanas a las obtenidas con los catalizadores en polvo. Al igual que en estos últimos, los dos catalizadores con mayor carga de platino resultaron más activos.

Se destaca un comportamiento diferente entre los catalizadores estudiados cuando se los soporta en monolitos de cordierita. Para el sistema Pt-Cu/Al₂O₃ las temperaturas de máxima conversión son similares en polvo y monolitos, mientras que en los otros tres sistemas (basados en óxidos) la performance disminuye al depositarlos en monolitos.

Esto puede deberse a que, mientras en el sistema Pt-Cu/Al₂O₃ se forma una capa homogénea en la superficie de las paredes del monolito. En los catalizadores soportados en ZrO₂ y CeO₂ se nota que una parte de los mismos se introduce en los macroporos de la cordierita, generando limitaciones difusivas. No obstante, las observaciones por SEM no son totalmente concluyentes en estos aspectos, y son necesarios futuros estudios realizando mapeos de los elementos en cortes transversales de los monolitos.

7.2 Perspectivas Futuras

Uno de los principales enfoques del trabajo a realizar en el futuro es el de evaluar estos sistemas catalíticos estudiados en condiciones de operación más cercanas a la realidad. Es decir aunque el principal objetivo es la eliminación de CO, en condiciones reales de producción, la corriente rica en hidrógeno también contiene cantidades importantes de CO₂ y H₂O, que si bien no constituye un problema importante para el funcionamiento de la celda combustible, podría modificar las características del catalizador y desactivarlo. Por lo tanto está previsto adicionar agua y CO₂ a la corriente de alimentación. Para ello está planificado la incorporación de una línea adicional para alimentar CO₂, y además un dispositivo que permita saturar la corriente de He con vapor de H₂O. Una vez optimizado este nuevo sistema, se evaluará la estabilidad de los catalizadores más activos bajo la influencia de estos componentes.

Además está planificado analizar con mayor profundidad distintos factores que pueden influir fuertemente en los resultados de COPrOx como son la concentración de oxígeno en el caudal de alimentación y la velocidad espacial. Asimismo, se consideró ahondar en las diferencias encontradas entre los resultados catalíticos de monolitos y polvo de similar composición, como son la temperatura de máxima conversión y la forma de la curva de selectividad.

Por otro lado, se pretende estudiar el mecanismo de reacción de los catalizadores que resultaron más activos. Este estudio se complementará con experimentos llevados a cabo con técnicas espectroscópicas *in situ*. En este sentido está previsto continuar con los experimentos de Raman en condiciones operando y además comenzar a estudiar los sistemas catalíticos mediante DRIFT *in situ*.

Otro punto a considerar es la posibilidad de integrar nuestros catalizadores a una planta piloto de producción de H₂, y poder alimentar una celda de combustible. Si bien actualmente existe un intento de probar esferas de alúmina recubiertas por Pt-Cu/Al₂O₃, sería de gran interés poder ensayar sistemas constituidos por catalizadores estructurados.