

Resumen

En la presente Tesis Doctoral se estudió la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) sobre un conjunto de catalizadores de Au y de Pt soportados sobre óxido de cerio, galio y óxidos mixtos de cerio-galio (CeGaOx).

Se sintetizaron óxidos mixtos de Ce-Ga con una relación atómica de Ce/Ga = 95/5, 80/20, y 75/25 at/at mediante coprecipitación. El análisis nanoestructural mediante microscopía electrónica (HRTEM, STEM-HAAD, EDS) reveló que el Ga se incorporó cuantitativa y homogéneamente en la estructura fluorita de la ceria. La evaluación del comportamiento redox de los materiales por TPR-H₂ y TPR-CO mediante MS, XANES in situ, XRD resuelto en el tiempo y OSC, mostraron que al dopar el CeO₂ con Ga se incrementa notoriamente la reducibilidad con respecto a la ceria pura. Además, los estudios de reducción no isotérmica e isotérmica por H₂ seguida por espectroscopia infrarroja permitieron postular un mecanismo de reducción superficial donde el H₂ se quimisorbe disociativamente para dar lugar a especies Ga-H superficiales, las cuales facilitan la reducción del Ce⁴⁺ a Ce³⁺.

Se prepararon catalizadores de Au y de Pt soportados sobre CeGaOx y los óxidos puros (CeO₂ y Ga₂O₃). La determinación de la dispersión de las partículas metálicas por STEM-HAADF, mostró que tanto los catalizadores de Au como de Pt presentan dispersiones elevadas (>60% y >90% para Au y Pt, respectivamente). La evaluación de las propiedades redox por OSC, DRX resuelto en el tiempo y TPR-H₂ seguido por IR, mostró que la reducibilidad de los soportes se vio notablemente mejorada en presencia de las nanopartículas metálicas.

Estos catalizadores fueron evaluados frente a reacción de oxidación de CO y de WGS. Todos los catalizadores de Au exhibieron una elevada actividad a temperatura subambiente para la oxidación de CO. Sin embargo, se registró desactivación de estos sistemas debido a la sinterización de las partículas de oro, fenómeno que ocurrió con mayor intensidad en los soportes que contienen galio. Los catalizadores de Pt mostraron actividad para esta reacción por encima de 298 K, siendo mayor la del catalizador Pt/CeO₂.

El orden de actividad de los catalizadores de Au y de Pt para la reacción de WGS, independientemente de las condiciones de reacción fue: $M/CeO_2 \geq M/Ce_{95}Ga_{05} > M/Ce_{80}Ga_{20} \gg M/Ga_2O_3$ (donde M= Au o Pt). A pesar de la reducibilidad mejorada mostrada por los soportes CeGaOx respecto del CeO_2 (y de Ga_2O_3), no presentaron un mejor desempeño para la WGS.

En consecuencia, se realizaron diferentes estudios para postular un mecanismo de reacción sobre estos catalizadores y explicar las tendencias de desempeño catalítico halladas.

El seguimiento del parámetro de red del óxido de cerio mediante XRD in situ durante la reacción de WGS, indicó que los catalizadores de Au y de Pt se encuentran reducidos bajo condiciones de reacción, siendo el nivel de reducción mayor en aquellos catalizadores soportados sobre los óxidos mixtos. Los estudios de isotérmicos de oxidación con agua a 523 K sobre los catalizadores de Au y Pt realizados mediante DRIFTS, MS y XRD resuelto en el tiempo, indican que la reoxidación con agua es mayor en el caso de los catalizadores soportados sobre el óxido mixto. Consecuentemente, se sugiere que la etapa limitante de la reacción de WGS sobre estos catalizadores no está asociada a la reoxidación de los soportes por parte del agua.

En base a estudios de isotérmicos de adsorción de CO por DRIFT, reacción a temperatura programada de CO por IR en modo transmitancia, reacción WGS por DRIFT en estado estacionario y dinámico (excitación modulada en concentración), se postuló un mecanismo de reacción unificado del tipo asociativo donde las especies formiato monodentado son los intermediarios claves, y se sugiere que la deshidrogenación de estas especies es la etapa determinante de la velocidad de reacción.