

TESIS

Presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de:

Doctora en Tecnología Química

En el campo de:
Catálisis Heterogénea

Título de la Tesis:

DESARROLLO DE NUEVOS CATALIZADORES PARA
CONVERSIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO PARA
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC)-
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL
CONICET

Autora:
Charito I. Vignatti

Directora de Tesis: Dra. Teresita F. Garetto
Codirector de Tesis: Dr. Carlos R. Apesteguía

Jurado:
Dra. Ma. Cristina Abello
Ing. Laura Ma. Cornaglia
Dr. Miguel A. Laborde
Dra. Teresita F. Garetto

Año de presentación:
2010

A Cristian, mi esposo y compañero.

A Catalina, mi hija.

A mis padres y hermanos.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi gratitud a todas aquellas personas que colaboraron conmigo, tanto en lo humano como en lo profesional, en la realización de este trabajo de Tesis.

A mis directores, Teresita Garetto y Carlos Apesteguía, quienes me guiaron en cada etapa de este camino brindando generosamente sus opiniones y confianza. Creo que es oportuno también agradecerles por su profundo interés en mi formación científica y por la consideración con la que me han tratado durante todo este tiempo.

Al jefe del Boliche 51, Eduardo “Gordo” Rincón, sin su alegría, sabiduría, amistad y compañerismo nada hubiera sido lo mismo.

A Camilo Meyer, Sol Ávila, Ale Nieva, Victor Arce, Matías Garios, Matías Bertone y Eunice Contigiani, generosos compañeros del laboratorio 51, siempre dispuestos a brindar su ayuda en el momento preciso y con quienes compartimos muchos gratos momentos.

A Andrés Trasarti, por sus innumerables y desinteresados consejos, especialmente en mis primeros años de trabajo.

Quiero agradecer también los gestos de compañerismo, aportes y observaciones de Alberto Marchi, Gerardo Torres, Cristián Ferretti Nicolás Bertero, Isabel Di Cósimo, Verónica Diez, Eugenia Sad y Francisco González Peña.

A la juventud del GICIC, Magdalena Villaverde, Mauro Acevedo, Darío Segovia, Pablo Torresi, Nicolás Vanoy y Juan Zelín.

A Cristina Padró y Jorge Sepúlveda Flores, quienes me brindaron sus conocimientos acerca del equipo con recirculación.

A Horacio Cabral, quien tan gentilmente realizó las experiencias de espectroscopía infrarroja utilizando piridina.

Al grupo humano del Taller del Instituto, Claudio Perezlindo y Daniel Coria, y del Taller de Vidrio de la Facultad de Ingeniería Química, Rubén Oldani y José Sampietro, sin cuya colaboración llevar a cabo la tarea experimental hubiera resultado imposible.

A Mónica González, quien realizó las determinaciones de superficie específica de las muestras.

A los investigadores, becarios y personal de apoyo que integran el Departamento de Fisicoquímica de la FIQ y el CENACA, por la amabilidad con la que fui tratada durante mis largas estadías en sus instalaciones.

A los miembros del Jurado, por la gentileza de haber asumido la responsabilidad de corregir y evaluar esta Tesis.

A mis amigos de la vida, Fer, Emi, Guille, Mariana, Maxi, Silvana, Lucre, Martín, Leila, César, Flor y José.

A mis padres y hermanos, quienes me enseñaron que con entereza y trabajo se puede salir adelante a pesar de los momentos difíciles.

A mi esposo, Cristian. No existen las palabras que expresen la importancia de su presencia en mi vida.

Y, finalmente, a Catalina, por iluminar cada uno de mis días.

A todos, por su generosidad, muchísimas gracias.

Charito

RESUMEN DE TESIS

La reacción de conversión de CO o *water gas shift* ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) es una etapa importante en la producción industrial de hidrógeno. En los últimos años, ha resurgido el interés en el estudio de esta reacción debido a las posibilidades de aplicación en las celdas de combustible. La WGS es termodinámicamente favorable a bajas temperaturas ($\Delta H_{25^\circ\text{C}} = -41,1 \text{ kJ/mol}$). Sin embargo, el catalizador que se utiliza a nivel industrial, $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, no se adecúa a los requerimientos de la celda debido a que requiere largos tratamientos de reducción *in situ*, es sensible al aire, a la humedad condensada y al envenenamiento por compuestos sulfurados.

El desarrollo de nuevas formulaciones activas y estables que se adapten a las pilas de combustible constituye un desafío científico desde hace ya varios años. Esto ha motivado que las investigaciones se orienten al desarrollo de catalizadores de metales nobles soportados en la conversión de CO debido a su estabilidad en aire y a temperaturas elevadas. La gran desventaja de los metales nobles es su elevado costo respecto del cobre, razón por la cual, es imprescindible disminuir el contenido metálico en este tipo de catalizadores.

En este trabajo de Tesis se estudió el comportamiento de distintos sistemas metálicos soportados en la reacción WGS y se analizó la influencia del soporte en el mecanismo de reacción mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa.

En primera instancia, se evaluaron catalizadores de Cu, Pt y Pd soportados en SiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 y TiO_2 . Los metales fueron más activos cuando se hallaban soportados en óxidos reducibles que cuando lo estaban en óxidos no reducibles. La actividad por sitio metálico en SiO_2 , CeO_2 y TiO_2 siguió la tendencia $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Cu}$ mientras que en ZrO_2 fue $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Cu}$. Asimismo, los resultados de actividad catalítica demostraron que Pt/TiO_2 fue el catalizador más activo en reacción.

En segundo lugar, se estudió la sensibilidad a la estructura en catalizadores Pt/SiO₂ determinándose que la velocidad intrínseca de reacción no depende del tamaño de cristalito de Pt. Por otra parte, para Pt/TiO₂ ni el precursor metálico ni los tratamientos de acondicionamiento o activación influyeron significativamente en el comportamiento en reacción. En cambio, se observó que la actividad de Pt/TiO₂ depende fuertemente del tamaño de partícula de TiO₂.

Finalmente, se determinó que para catalizadores de platino la reacción WGS puede ocurrir vía un mecanismo monofuncional metálico o bifuncional metal-soporte dependiendo de la reducibilidad del soporte. En el sistema Pt/SiO₂ la reacción ocurriría a través de un mecanismo redox. En la fase metálica se activarían el agua y el monóxido de carbono.

Para los sistemas Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ (x variable entre 0 y 1) el mecanismo sería asociativo y las especies formiato adsorbidas en la superficie de los soportes serían los intermediarios de reacción. La mayor actividad en este tipo de catalizadores estaría ligada a la inestabilidad de los intermediarios formiato, es decir, cuanto más inestables son las especies formiato más activo es el catalizador.

Por otra parte, en Pt/TiO₂, si bien se forman especies formiato, éstas no estarían involucradas en la reacción y el mecanismo sería redox bifuncional donde intervienen tanto el metal y como el soporte, donde el primero activa al CO y el segundo al H₂O. Los estudios catalíticos realizados en esta Tesis demuestran que este catalizador es el más activo en la reacción WGS. Asimismo, su mayor actividad estaría relacionada a la activación del H₂O, etapa limitante en el mecanismo monofuncional sobre Pt, en vacancias oxígeno del soporte. Estas vacancias serían consecuencia de la reducción de la muestra y las bandas atribuibles a la adsorción de CO en sitios Pt-Ti³⁺ observadas en los espectros DRIFTS obtenidos en condiciones de reacción darían cuenta de ello en forma indirecta.

ÍNDICE GENERAL DE LA TESIS

ÍNDICE GENERAL

	Página
<i>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</i>	
I.1. INTRODUCCIÓN	I.3
I.1.1. Hidrógeno: Alternativa energética	I.3
I.1.2. Hidrógeno: Vector energético	I.4
I.1.3. Aplicaciones convencionales del H ₂	I.5
I.1.4. Métodos de obtención del H ₂	I.6
I.1.5. Producción nacional	I.7
I.1.6. Celdas de combustible	I.8
I.2. REACCIÓN DE CONVERSIÓN DE CO	I.9
I.3. OBJETIVOS	I.12
BIBLIOGRAFÍA	I.14
 <i>CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS</i>	
II.1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS DE LA REACCIÓN DE CONVERSIÓN DE CO	II.3
II.1.1. Introducción	II.3
II.1.2. Aspectos relacionados con la fase metálica	II.3
II.1.2.1. Catalizadores de Cu	II.3
II.1.2.2. Catalizadores de Pt	II.8
II.1.2.3. Catalizadores de Pd	II.13
II.1.2.4. Catalizadores de Au	II.14
II.1.2.5. Catalizadores bimetálicos	II.16
II.1.3. Aspectos relacionados con la influencia del soporte	II.19
II.1.3.1. Óxidos mixtos	II.26
II.2. RESUMEN DEL ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO	II.28
II.3. ALCANCES DEL TRABAJO DE TESIS	II.30
BIBLIOGRAFÍA	II.31
 <i>CAPÍTULO III: SECCIÓN EXPERIMENTAL</i>	
III.1. REACTIVOS UTILIZADOS	III.3
III.1.1. Gases	III.3
III.1.2. Solventes	III.3
III.1.3. Precursores metálicos	III.3
III.1.4. Soportes comerciales	III.4
III.1.5. Reactivos empleados	III.4

III.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	III.4
III.2.1. Método de impregnación a humedad incipiente	III.4
<i>III.2.1.1. Acondicionamiento de los soportes</i>	III.5
III.2.2. Preparación de catalizadores metálicos soportados	III.5
III.2.3. Tratamientos térmicos	III.6
<i>III.2.3.1. Descripción del equipo de tratamientos térmicos</i>	III.7
<i>III.2.3.2. Procedimiento y condiciones experimentales</i>	III.8
III.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	III.10
III.3.1. Composición química	III.10
III.3.2. Determinación de propiedades estructurales	III.11
<i>III.3.2.1. Fundamentos del método BET</i>	III.11
<i>III.3.2.2. Procedimiento y condiciones experimentales</i>	III.12
III.3.3. Estructura cristalina por DRX	III.14
<i>III.3.3.1. Fundamentos de la técnica de Difracción de Rayos X</i>	III.14
<i>III.3.3.2. Procedimiento y condiciones experimentales</i>	III.15
III.3.4. Quimisorción selectiva de gases (QSG)	III.17
<i>III.3.4.1. Quimisorción de H₂ en catalizadores de Pt</i>	III.19
<i>III.3.4.2. Quimisorción de CO en catalizadores de Pd</i>	III.25
<i>III.3.4.3. Titulación con N₂O en catalizadores de Cu</i>	III.25
III.3.5. Reducción a temperatura programada (RTP)	III.33
<i>III.3.5.1. Fundamentos de la técnica</i>	III.33
<i>III.3.5.2. Descripción experimental del método</i>	III.33
III.3.6. Caracterización de la acidez	III.34
<i>III.3.6.1. Desorción de amoníaco a temperatura programada (DTP-NH₃)</i>	III.34
<i>III.3.6.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de piridina adsorbida (FTIR-Pir)</i>	III.37
III.3.7. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS)	III.39
<i>III.3.7.1. Fundamentos de la técnica</i>	III.39
<i>III.3.7.2. Descripción experimental de la técnica</i>	III.40
III.3.8. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial	III.43
<i>III.3.8.1. Fundamentos de la técnica</i>	III.43
<i>III.3.8.2. Descripción experimental del método</i>	III.44
III.4. ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	III.45
III.4.1. Descripción del equipo con recirculación (ER)	III.45
<i>III.4.1.1. Descripción de los ensayos realizados en el ER</i>	III.47
III.4.2. Descripción del equipo de reacción de flujo continuo (EFC)	III.50
<i>III.4.2.1. Descripción de los ensayos de reacción en EFC</i>	III.53
BIBLIOGRAFÍA	III.57

CAPÍTULO IV: PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y SELECCIÓN INICIAL DE LOS CATALIZADORES

IV.1. INTRODUCCIÓN	IV.3
--------------------	------

IV.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES	IV.4
IV.2.1. Generalidades de los soportes	IV.4
IV.2.1.1. Generalidades del SiO ₂	IV.4
IV.2.1.2. Generalidades del CeO ₂	IV.5
IV.2.1.3. Generalidades del ZrO ₂	IV.5
IV.2.1.4. Generalidades de los óxidos mixtos Ce _x Zr _{1-x} O ₂	IV.6
IV.2.1.5. Generalidades del TiO ₂	IV.7
IV.2.2. Características de los soportes	IV.8
IV.2.2.1. Área específica, volumen de poros y distribución de tamaño de poros	IV.8
IV.2.2.2. Difracción de rayos X (DRX)	IV.12
IV.2.2.3. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial	IV.14
IV.2.2.4. Reducción a temperatura programada (RTP)	IV.16
IV.2.2.5. Caracterización de la acidez	IV.18
IV.3. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	IV.23
IV.3.1. Selección de precursores metálicos	IV.24
IV.3.2. Secado del soporte impregnado con el precursor	IV.24
IV.3.3. Descomposición térmica de los precursores	IV.24
IV.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	IV.25
IV.4.1. Superficie específica	IV.25
IV.4.2. Difracción de rayos X	IV.26
IV.4.3. Reducción a temperatura programada (RTP)	IV.27
IV.4.4. Quimisorción selectiva de gases	IV.33
IV.5. PUESTA EN MARCHA DE LA REACCIÓN Y EXPERIMENTOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA PRELIMINARES	IV.36
IV.5.1. Equipo con recirculación	IV.36
IV.5.1.1. Transferencia de masa externa o interpartícula (TME)	IV.37
IV.5.1.2. Transferencia de masa interna o intrapartícula (TMI)	IV.38
IV.5.1.3. Repetibilidad de las experiencias	IV.39
IV.5.2. Equipo de flujo continuo	IV.40
IV.5.2.1. Transferencia de masa externa o interpartícula (TME)	IV.40
IV.5.2.2. Transferencia de masa interna o intrapartícula (TMI)	IV.41
IV.5.2.3. Repetibilidad de las experiencias	IV.42
IV.6. SELECCIÓN DE FORMULACIONES CATALÍTICAS	IV.42
IV.6.1. Evaluación catalítica de los soportes seleccionados	IV.42
IV.6.2. Evaluación catalítica de los catalizadores en el equipo de recirculación	IV.43
IV.6.3. Evaluación catalítica de los catalizadores en el equipo de flujo continuo	IV.47
IV.6.4. Relación entre los resultados de actividad catalítica obtenidos en el ER y en el EFC	IV.50
IV.7. ACTIVIDAD DEL PLATINO EN LA REACCIÓN WGS	IV.51
IV.7.1. Análisis de la adsorción de CO en metales mediante DRIFTS	IV.52
IV.8. RESUMEN	IV.54

BIBLIOGRAFÍA	IV.55
--------------	-------

CAPÍTULO V: INFLUENCIA DE LAS VARIABLES OPERATIVAS EN LA PREPARACIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DE CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADO SOBRE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

V.1. INTRODUCCIÓN	V.3
V.2. SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA DE LA REACCIÓN DE CONVERSIÓN DE CO	V.3
V.2.1. Estudio de la sensibilidad a la estructura empleando catalizadores Pt/SiO ₂	V.4
V.3. INFLUENCIA DEL PRECURSOR DE PLATINO EMPLEADO EN CATALIZADORES SOPORTADOS EN TITANIA	V.6
V.3.1. Precursores clorados y no clorados	V.6
V.3.2. Eliminación de cloro en catalizadores preparados a partir de precursor clorado	V.8
V.4. EFECTO DE LA NATURALEZA DEL SOPORTE EN EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE CATALIZADORES DE PLATINO	V.10
V.4.1. Influencia del tratamiento térmico en catalizadores Pt/TiO ₂	V.10
V.4.1.1 <i>Influencia de la atmósfera de tratamiento</i>	V.10
V.4.1.2 <i>Influencia de la temperatura de calcinación</i>	V.11
V.4.2. Interacción metal/sopORTE	V.15
V.4.2.1 <i>Efecto de la temperatura de reducción en catalizadores Pt/TiO₂</i>	V.17
V.4.3. Efecto de las características fisicoquímicas del soporte en el comportamiento catalítico	V.21
V.4.3.1. <i>Catalizadores Pt/TiO₂</i>	V.21
V.4.3.2. <i>Catalizadores Pt/CeO₂</i>	V.29
V.5. CONCLUSIONES	V.35
BIBLIOGRAFÍA	V.37

CAPÍTULO VI: ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCIÓN SOBRE CATALIZADORES DE PLATINO EMPLEANDO LA TÉCNICA DRIFTS

VI.1. INTRODUCCIÓN	VI.3
VI.1.1. Antecedentes bibliográficos	VI.3
VI.2. ESTUDIO DE LA REACCIÓN POR DRIFTS	VI.8
VI.2.1. Catalizadores de platino soportado en óxidos simples	VI.8
VI.2.1.1. <i>Actividad catalítica de los soportes y catalizadores</i>	VI.8
VI.2.1.2. <i>Análisis del mecanismo de reacción en Pt/SiO₂</i>	VI.9
VI.2.1.3. <i>Análisis del mecanismo de reacción en Pt/CeO₂</i>	VI.10
VI.2.1.4. <i>Análisis del mecanismo de reacción en Pt/ZrO₂</i>	VI.14
VI.2.1.5. <i>Análisis del mecanismo de reacción en Pt/TiO₂</i>	VI.16

VI.2.2. Catalizadores de platino soportado en óxidos mixtos	VI.22
<i>VI.2.2.1. Análisis del mecanismo en Pt soportado en óxidos mixtos</i>	
<i>CeO₂-ZrO₂</i>	VI.22
VI.3. CONCLUSIONES	VI.25
BIBLIOGRAFÍA	VI.27

CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES FINALES

VII.1. CONCLUSIONES FINALES	VII.3
VII.1.1. Selección de la formulación más activa	VII.3
VII.1.2. Análisis de las variables operativas en la preparación y de acondicionamiento en la actividad de catalizadores de platino	VII.4
VII.1.3. Análisis del mecanismo de reacción en catalizadores de Pt	VII.5
VII.2. TRABAJO A FUTURO	VII.7
<i>ANEXO</i>	A.1

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Capítulo I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

	Página
I.1. INTRODUCCIÓN	I.3
I.1.1. Hidrógeno: Alternativa energética	I.3
I.1.2. Hidrógeno: Vector energético	I.4
I.1.4. Aplicaciones convencionales del H₂	I.5
I.1.6. Métodos de obtención del H₂	I.6
I.1.5. Producción nacional	I.7
I.1.6. Celdas de combustible	I.8
I.2. REACCIÓN DE CONVERSIÓN DE CO	I.9
I.3. OBJETIVOS	I.12
BIBLIOGRAFÍA	I.14

I.1. INTRODUCCIÓN

I.1.1. Hidrógeno: Alternativa energética

En los últimos años el desarrollo de combustibles que posean bajo o nulo impacto ambiental ha sido el objetivo de automotrices, refinerías e industrias químicas [1]. El hidrógeno es un combustible que, actualmente, ha sido motivo de innumerables estudios. Sin embargo, sus propiedades físicas y químicas y el hecho de no encontrarse en forma aislada en la naturaleza obliga a tener que obtenerlo mediante distintos procedimientos. Por otra parte, sus particulares propiedades dificultan en gran medida las tareas de manipulación, específicamente las relacionadas con su almacenamiento, transporte y distribución [2]. A pesar de estos inconvenientes, las razones que motivan su utilización como combustible son realmente válidas:

- 1) *Razones de eficiencia energética*: La energía química del hidrógeno puede ser convertida en forma directa en energía eléctrica, sin el paso intermedio del accionamiento térmico de un ciclo de potencia. Esta conversión directa se lleva a cabo en las pilas de combustible, capaces de convertir por medios electroquímicos la energía química del hidrógeno en energía eléctrica. La supresión del ciclo termodinámico intermedio permite superar las limitaciones impuestas por el rendimiento de Carnot, alcanzándose de esta manera elevados rendimientos energéticos. La energía eléctrica producida puede emplearse tanto con fines estacionarios (electricidad como energía final para consumidores industriales, domésticos y de servicios) como con fines de transporte, mediante su uso en vehículos eléctricos. Incluso sería factible su utilización en aplicaciones portátiles en las que la batería se reemplazaría por un cartucho de hidrógeno y una pila de combustible.

- 2) *Razones de dependencia energética*: En la actualidad hay una fuerte dependencia de los combustibles fósiles cuyas reservas están disminuyendo dramáticamente. Así, las reservas de petróleo se estiman en menos de 20 años, las de gas en 60 y las de carbón en 200. Esta limitación de reservas va unida en muchas ocasiones a una elevada concentración de los yacimientos lo que facilita presiones políticas por parte de los países productores. Estas dos circunstancias obligan a evaluar otras fuentes energéticas: nuclear y renovables. Si bien el hidrógeno no es una fuente energética sí facilita el transporte y almacenamiento de ellas, y puede ser producido a partir de fuentes nucleares y renovables, motivo por el que cumple un rol importante en la reducción de la dependencia energética.
- 3) *Razones medioambientales*: La combustión de hidrógeno con fines energéticos posee la gran ventaja de que solo libera vapor de agua, libre de CO₂ [2].

I.1.2. Hidrógeno: Vector energético

Como se mencionó con anterioridad, el hidrógeno no es un recurso sino un vector energético, es decir, un portador de energía [2]. En la *Tabla I.1* se resumen las densidades energéticas (volumétricas y másicas) de diversos combustibles en su forma habitual de suministro. En la misma, se observa que el hidrógeno es capaz de almacenar aproximadamente el triple de energía por unidad de masa que los demás, pero al ser tan liviano (0,08988 kg/m³ a 0°C) es el que menor energía almacena por unidad de volumen lo que implica ciertos problemas de transporte, almacenamiento y distribución, especialmente si se lo quiere utilizar en aplicaciones móviles o portátiles [2].

Tabla I.1. Comparación de diferentes fuentes de energía [3].			
	Forma de almacenamiento	Densidad de energía gravimétrica (kWh/kg)	Densidad de energía volumétrica (kWh/m ³)
Hidrógeno	Gas (20 MPa)	33,3	0,53
	Gas (24,8 MPa)	33,3	0,64
	Líquido (-273°C)	33,3	2,36
	Hidruro metálico	0,58	3,18
Gas Natural	Gas (20 MPa)	13,9	2,58
	Gas (24,8 MPa)	13,9	3,01
	Líquido (-162°C)	13,9	5,8
Propano	Líquido	12,9	25,9
Metanol	Líquido	5,6	4,42
Gasolina	Líquido	12,7	8,76
Diesel	Líquido	11,6	9,7
Electricidad	Acumulador de plomo	0,03	0,09

I.1.3. Aplicaciones convencionales del H₂

Además de la posibilidad de ser utilizado como combustible, el hidrógeno es utilizado como materia prima en la industria química, metalúrgica, electrónica y alimenticia, entre otras. El consumo total de H₂ en el mundo se estima en unos 45 millones de toneladas anuales, siendo América el mayor consumidor (79%), seguido por Europa (14%) y Asia (7%) [4]. La distribución del consumo según el tipo de aplicación se muestra en la *Figura I.1* en la cual se puede ver que el 72% corresponde a la industria química. De este porcentaje, la mayor aplicación reside en la industria de la síntesis del amoníaco, seguida por la refinería de petróleo y la síntesis del metanol (*Figura I.2*) [5].

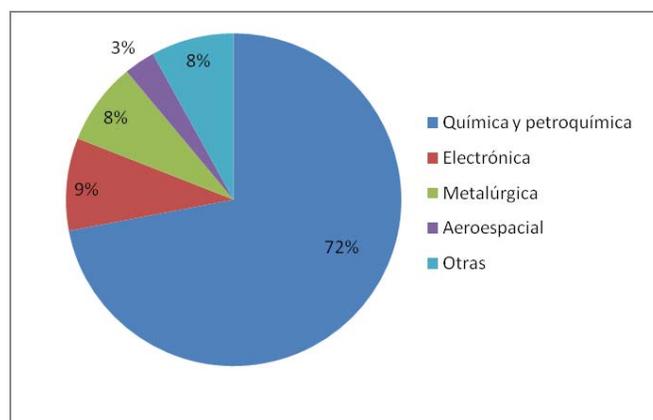


Figura I.1. Distribución del consumo mundial de H₂.

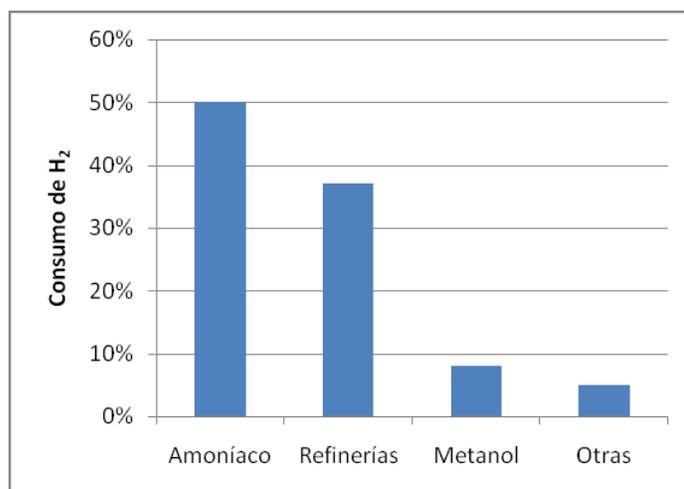


Figura I.2. Consumo de H₂ en la industria química.

I.1.4. Métodos de obtención de H₂

El hidrógeno no se encuentra aislado en la naturaleza por lo que es preciso obtenerlo a partir de otras materias primas y llevando a cabo procesos de transformación. En la *Tabla I.2* se resumen los diferentes métodos de producción de H₂ y el estado de desarrollo de cada uno. En la *Figura I.3* se representan las fuentes energéticas a partir de las cuales se obtiene H₂, produciéndose casi la mitad a partir de gas natural (GN).

Tabla I.2. Métodos de producción de H ₂ [6].	
Proceso de producción de H₂	Estado de desarrollo
Reformado de hidrocarburos con vapor de H ₂ O	Comercial
Oxidación parcial de hidrocarburos	Investigación y desarrollo
Reformado seco de metano	Investigación y desarrollo
Reformado de alcoholes con vapor de H ₂ O	Investigación y desarrollo
Gasificación de carbón	Investigación y desarrollo
Electrólisis de agua	Comercial
Ciclos termoquímicos	Investigación y desarrollo
Procesos electrocatalíticos	Investigación y desarrollo
Procesos fotoelectroquímicos	Investigación y desarrollo
Procesos fotobiológicos	Investigación y desarrollo

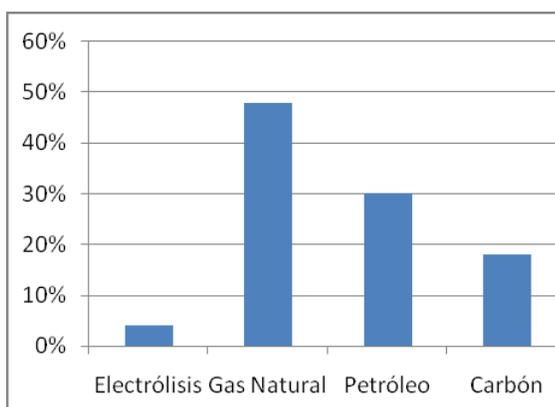


Figura I.3. Fuentes de hidrógeno producido en la actualidad.

I.1.5. Producción nacional

En nuestro país, el H₂ se produce casi exclusivamente por reformado de GN con vapor. La producción nacional se resume en la *Tabla I.3*. Las principales aplicaciones corresponden a la síntesis de amoníaco, a la fabricación de hierro esponja y a la síntesis de metanol. YPF tiene, en Luján de Cuyo, una planta que produce H₂ para hidrogenar querosén y obtener un combustible utilizado en aviación conocido como JP. La industria de la alimentación usa el H₂ para producir margarina y existen también plantas productoras de gases especiales (AGA, AIR LIQUIDE) que suministran H₂ de elevada pureza.

Empresa	Localización	Producto final	Capacidad (ton/año)	Producción de H ₂ (Nm ³ /h)
PROFERTIL	Bahía Blanca	Amoníaco, úrea	690.000	7.000
PASA S.A.	Campana	Amoníaco, úrea	115.000	1.145
Fábrica Militar	Río Tercero	Amoníaco	12.000	122
YPF	Ensenada	Metanol	25.000	3.600
YPF	Plaza Huincul	Metanol	400.000	57.500
Resinfor	Gral. San Martín	Metanol	50.000	7.190
YPF	Luján de Cuyo	JP	s/d	s/d
SIDERCA	Campana	Hierro esponja	s/d	70.200
SIDERAR	San Nicolás	Hierro esponja	s/d	s/d

I.1.6. Celdas de combustible

Una de las aplicaciones del hidrógeno es en las celdas de combustible de intercambio protónico (PEM). Estos dispositivos permiten generar electricidad, sin prácticamente emitir contaminantes, con mayor eficiencia que los procesos actuales dado que convierte directamente energía química en electricidad evitando las pérdidas asociadas con la combustión en la generación convencional de potencia. Además, estas celdas poseen ventajas tales como: baja temperatura de operación (70-80°C), peso reducido, forma compacta, larga vida útil, puestas en marcha rápidas e idoneidad en operación discontinua [7]. El sistema electroquímico de las celdas de combustible utiliza H_2 en el ánodo, O_2 en el cátodo y genera H_2O . En ausencia de sistemas de almacenamiento de alta capacidad, el H_2 debe ser generado *in situ*. Las fuentes preferidas de H_2 para uso automotor son el gas natural y las naftas, dada la extensa infraestructura existente; sin embargo, también están bajo estudio otras alternativas para generar H_2 como el metanol o el etanol [8,9]. La vida útil de la celda de combustible depende de un gran número de factores, siendo el de mayor importancia la calidad de H_2 . Éste debe estar libre de contaminantes como compuestos azufrados y CO, compuestos que pueden estar presentes cuando la fuente de H_2 es un hidrocarburo reformado [10]. La concentración de CO debe ser inferior a 10 ppm para evitar que los electrodos de la celda sean contaminados y reduzcan la vida útil del dispositivo. La metanación de CO y la oxidación selectiva empleando O_2 o vapor de H_2O son alternativas para disminuir la concentración de CO en el reformado de las celdas de combustible [1]. La conversión de CO empleando vapor de H_2O es una reacción conocida como reacción de cambio y, en inglés, como *water gas shift* (WGS) y en esta Tesis se realiza el estudio de la misma.

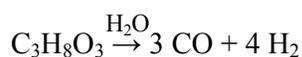
I.2. REACCIÓN DE CONVERSIÓN DE CO

La reacción WGS (*Ecuación I.1*) es una etapa muy importante en varios procesos industriales y especialmente en la producción de hidrógeno:

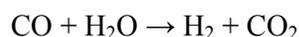


Industrialmente, esta reacción se utiliza para ajustar la relación H₂/CO adecuándola a los requerimientos en la producción de amoníaco, metanol y combustibles fósiles alternativos a través de la síntesis Fischer-Tropsch [1]. También es una etapa fundamental en el reformado de glicerol [11] para producir hidrógeno según se representa en el siguiente esquema de reacción:

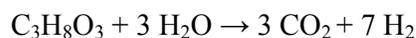
Reformado del glicerol con vapor:



WGS:



Reacción global:



La reacción WGS es levemente exotérmica y termodinámicamente favorable a bajas temperaturas de acuerdo al principio de Le Chatelier. Usualmente, a escala industrial, la reacción se realiza en dos etapas, una a alta temperatura (WGS-AT) y otra a baja temperatura (WGS-BT). La etapa a alta temperatura (310-450°C) se lleva a cabo empleando catalizadores Fe/Cr que poseen buena estabilidad y selectividad. Una composición característica del catalizador es 75-80% Fe₂O₃, 10-15% Cr₂O₃ y 0,2% MgO. El MgO actúa como estabilizador y previene la sinterización y pérdida de área superficial [12]. La etapa a baja temperatura (210-250°C) utiliza un catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃, con una relación atómica aproximada Cu:Zn:Al de 30:50:20 [13].

Los requerimientos de los catalizadores utilizados en la reacción WGS-BT son diferentes según si están destinados a procesos industriales o a celdas de combustibles (*Tabla I.4*).

Tabla I.4. Requerimientos del catalizador apto para WGS-BT en fuentes móviles y estacionarias [1].		
<i>Característica del catalizador</i>	<i>Aplicaciones móviles</i>	<i>Aplicaciones estacionarias</i>
Volumen reducido	Crítica	No es obligatorio
Bajo peso	Crítica	No es obligatorio
Costo	Crítica	No es crítico
Rápida respuesta	Crítica	Depende de la carga
No pirofosfórico	Importante	Se minimiza mediante purga con gas inerte.
Resistencia al desgaste	Crítica	No limitante
Selectividad	Crítica	Importante
Reducción previa	Crítica	Importante
Tolerancia a la oxidación	Crítica	Importante
Tolerancia a la condensación	Importante	Importante
Tolerancia a los venenos	Deseable	Deseable
Caída de presión	Importante	Importante

El catalizador a utilizar en las celdas de combustible debe ser estable y activo en ciclos de operación, resistente a la exposición al aire y al agua condensada y, por supuesto, económico [14]. El sistema catalítico Cu/ZnO/Al₂O₃ funciona muy bien en plantas químicas; sin embargo, algunas de sus características como sensibilidad a variaciones de temperatura, pirofosforicidad en presencia de aire y necesidad de un tratamiento de reducción lo hacen inapropiado para catalizar la reacción WGS en celdas de combustible. Por esto, el desarrollo de nuevas formulaciones catalíticas es el desafío actual.

Existen numerosos trabajos en la literatura donde se ha estudiado el comportamiento de catalizadores a base de metales nobles (MN) Au [15-20], Pt [21-27], Pd [28-31], Ag [32], Ru [33] y Rh [31]. Los metales nobles ofrecen significativas ventajas en relación al catalizador utilizado convencionalmente en la industria porque no requieren tratamiento de activación, no se degradan al ser expuestos en aire y/o a ciclos de temperatura y son apropiados para la preparación de sistemas catalíticos mediante *washcoating* lo que permitiría

obtener dispositivos de menor tamaño y peso. En la reacción de conversión de CO, el metal precioso que mejor comportamiento catalítico ha tenido es el platino [27].

La actividad de los catalizadores basados en metales nobles está estrechamente relacionada con el tipo de material soporte. En la bibliografía se encuentran trabajos que estudian sistemas catalíticos formados por metales preciosos soportados en óxidos reducibles como CeO₂ [34-36], ZrO₂ [26,37], TiO₂ [27,38], entre otros. Estas formulaciones son muy activas, lo cual ha sido atribuido a la sinergia metal/soporte [39,40]. En efecto, el metal favorecería la adsorción/desorción de reactivos y productos al igual que la descomposición de intermediarios a través de un mecanismo *spillover*, mientras que la presencia de defectos y vacantes oxígeno en el soporte tendría un papel fundamental en la activación del H₂O [41].

Lamentablemente, los sistemas catalíticos basados en metales preciosos todavía no han demostrado ser ni lo suficientemente estables ni activos tal que justifiquen su elevado costo. La implementación definitiva de celdas de combustible en fuentes móviles depende en gran medida de la optimización de estos catalizadores. Para lograrlo, conocer el mecanismo de reacción en cada uno de los sistemas sería una herramienta muy valiosa porque permitiría identificar cuáles son los aspectos que mejoran el comportamiento de los catalizadores en reacción. En un gran número de trabajos publicados [19,20,28,29,42-53] se ha estudiado este tema; a pesar de ello, hay discrepancia con respecto a cuál es el mecanismo involucrado. Aún para la formulación Cu/ZnO/Al₂O₃, existen investigaciones en las que se sostiene que la reacción ocurre a través de un mecanismo asociativo mediado por especies formiato y asociado a la formación de especies superficiales carbonatos, hidroxicarbonatos cuya participación en el mecanismo está aún cuestionada [7]. Otras publicaciones avalan el mecanismo regenerativo vía reacciones redox que involucran a distintas formas de la fase metálica [43,54].

I.3. OBJETIVOS DE LA TESIS

El objetivo de esta Tesis es diseñar un sistema catalítico eficiente para la conversión de CO y producción de H₂ a baja temperatura apto para celdas de combustible. Además, se pretende encontrar qué factores (precursores metálicos, método de acondicionamiento, propiedades fisicoquímicas del material soporte, etc.) influyen sobre el comportamiento de una formulación metal/soporte activa en la reacción WGS. Es sabido que los catalizadores que se emplean en la industria química son variantes de CuO/ZnO/Al₂O₃ dado el excelente desempeño que los mismos ofrecen en la reacción WGS. Sin embargo, el proceso utilizado en automotores requiere operaciones repetidas de puesta en marcha y no ha podido evitarse hasta el presente la oxidación del Cu debido al contacto con aire y/o humedad condensada, especialmente durante la detención de la operación. Además, este tipo de catalizadores tiene problemas de aplicación práctica debido a su sensibilidad a la temperatura y carácter pirofosfórico [10]. Los metales nobles serían una alternativa promisoría frente a las desventajas del cobre a pesar de su elevado costo.

Además, otro aspecto que requiere un análisis más profundo es el estudio del mecanismo de reacción puesto que, en la bibliografía, para sistemas catalíticos idénticos se han propuesto mecanismos de reacción diferentes. Uno de ellos es el mecanismo asociativo que implica la formación de intermediarios formiatos y otro es el mecanismo regenerativo basado en sucesivas etapas de reducción y oxidación del metal y, en algunos casos, del soporte.

En síntesis, en este trabajo se va a investigar: 1) la naturaleza del metal activo; 2) la influencia del soporte y 3) el mecanismo de reacción en la conversión de CO para producción de H₂ a baja temperatura. Es importante destacar que en la mayoría de los trabajos revisados se estudia el mecanismo de reacción para catalizadores soportados en óxidos reducibles. En

relación a soportes inertes como SiO_2 y Al_2O_3 , el análisis del mecanismo se limita a sistemas catalíticos basados en cobre. No existe prácticamente información bibliográfica relacionada con la investigación del mecanismo de la reacción WGS en catalizadores de metales nobles soportados en óxidos no reducibles.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.R. Ladebeck, J.P. Wagner, “*Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*”, Ed. W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm, Vol. 3 (2003) 190.
- [2] J.I. Linares Hurtado, B.Y. Moratilla Soria, “El hidrógeno y la Energía”, Ed. Asoc. Nac. Ing. ICAI, Univ. Pontifica Comillas (2007).
- [3] F. Carbonero, Hidrógeno, energía del futuro: www.uco.es/p52camaf/trabajos/hidrogeno/hidrogen.html
- [4] W. Zittel, R. Wurster, *Hydrogen in the energy sector*: www.hyweb.de/knowledge/w-l-energiew-eng.html (1996).
- [5] www.hydrogenassociation.org/general/faqs.asp#howmuchproduced
- [6] “*Conocimientos mínimos. Hidrógeno como vector de energía*” Ed. IEDS, CNEA.
- [7] A.F. Ghenciu, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 6 (2002) 389.
- [8] F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde, Int. J. Hydrogen Energy 29(2004) 67.
- [9] A. Romero, M. Jobbágy, M. Laborde, G. Baronetti, N. Amadeo, Catal. Today 149 (2010) 407.
- [10] R.J. Farrauto, Appl. Catal. B: Environmental 56 (2005) 3.
- [11] A.J. Byrd, K.K. Pant, R.B. Gupta, Fuel 87 (2008) 2956.
- [12] D.S. Newsome, Catal. Rev. Sci. Eng. 21 (1980) 275.
- [13] G. Ghiotti, F. Bocuzzi, Catal. Rev. Sci. Eng. 29 (1987) 151.
- [14] Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, Appl. Catal. B: Environmental 56 (2005) 57.
- [15] D. Andreeva, V. Idakieve, T. Tabakova, A. Adreev, R. Giovanoli, Appl. Catal. A: General 134 (1996) 275.
- [16] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, Catal. Today 72 (2002) 51.
- [17] Q. Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, Chem Eng. J. 93 (2003) 41.
- [18] T. Tabakova, F. Bocuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, Appl. Catal. B: Environmental 49 (2004) 73.
- [19] D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M.V. Abrashev, Appl. Catal. A: General 302 (2006) 127.
- [20] G. Jacobs, E. Chenu, P.M. Patterson, L. Williams, D.E. Sparks, G. Thomas, B.H. Davis, Appl. Catal. A: General 258 (2004) 203.
- [21] G. Jacobs, U.M. Graham, E. Chenu, P.M. Patterson, A. Dozier, B.H. Davis, J. Catal. 229 (2005) 499.
- [22] E. Chenu, G. Jacobs, A.C. Crawford, R.A. Keogh, P.M. Patterson, D.E. Sparks, B.H. Davis, Appl. Catal. B: Environmental 59 (2005) 45.
- [23] X. Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. Farrauto, Appl. Catal. B: Environmental 56 (2005) 69.
- [24] W. Ruettinger, X. Liu, R. Farrauto, Appl. Catal. B: Environmental 65 (2006) 135.
- [25] F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, Catal. Today 126 (2007) 147.
- [26] D. Tibiletti, F.C. Meunier, A. Goguet, D. Reid, R. Burch, M. Boaro, M. Vicario, A. Trovarelli, J. Catal. 244 (2006) 183.
- [27] P. Panagiotopoulou, D. Kondarides, J. Catal. 225 (2004) 327.
- [28] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner, Appl. Catal. A: General 215 (2001) 271.
- [29] X. Wang, R.J. Gorte, J.P. Wagner, J. Catal. 212 (2002) 225.
- [30] X. Wang, R.J. Gorte, Appl. Catal. A: General 247 (2003) 157.

- [31] R.J. Gorte, S. Zhao, *Catal. Today* 104 (2005) 18.
- [32] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, *Appl. Catal. A: General* 298 (2006) 127.
- [33] P. Panagiotopoulou, D. Kondarides, *Catal. Today* 112 (2005) 49.
- [34] R. Burch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 5483.
- [35] A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Catal. Commun.* 4 (2003) 215.
- [36] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, *Appl. Catal. B: Environmental* 15 (1998) 107.
- [37] P.O. Graf, D.J.M.D. Vlieger, B.L. Mojet, L. Lefferts, *J. Catal.* 262 (2009) 181.
- [38] I.D. González, R.M. Navarro, M.C. Álvarez-Galván, F. Rosa, J.L.G. Fierro, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1759.
- [39] D.C. Grenoble, M.M. Estadt, D.F. Ollis, *J. Catal.* 67 (1981) 90.
- [40] Y. Lei, N.W. Cant, D.L. Trimm, *Catal. Lett.* 103 (2005) 133.
- [41] A. Gayen, M. Boaro, C. de Leitenburg, J. Llorca, A. Trovarelli, *J. Catal.* 270 (2010) 285
- [42] C.V. Ovesen, P. Stoltze, J.K. Norksov, C.T. Campbell, *J. Catal.* 134 (1992) 445.
- [43] M.J.L. Ginés, A.J. Marchi, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. A: General* 154 (1997) 155.
- [44] T. Salmi, R. Hakkarainen, *Appl. Catal.* 49 (1989) 245.
- [45] K. Tanakabe, K. Aika, K. Seshan, L. Lefferts, *J. Catal.* 227 (2004) 101.
- [46] K.G. Azzam, I.V. Babich, K. Sesham, L. Lefferts, *J. Catal.* 251 (2007) 153.
- [47] T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 141 (1993) 71.
- [48] T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 136 (1992) 493.
- [49] G. Jacobs, P.M. Patterson, L. Williams, U.M. Graham, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 269 (2004) 63.
- [50] G. Jacobs, S. Khalid, P.M. Patterson, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 268 (2004) 255.
- [51] G. Jacobs, S. Ricote, U.M. Graham, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Catal. Today* 106 (2005) 259.
- [52] A. Goguet, S.O. Shekhtman, E. Chenu, P.M. Patterson, A. Dozier, B.H. Davis, *J. Catal.* 237 (2006) 102.
- [53] H. Sakurai, T. Akita, S. Tsubota, M. Kiuchi, M. Haruta, *Appl. Catal. A: General* 291 (2005) 179.
- [54] M.J.L. Ginés, N. Amadeo, M. Laborde, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. A: General* 131(1995) 283.

CAPÍTULO II

**ANTECEDENTES
BIBLIOGRÁFICOS**

Capítulo II. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

	Página
II.1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS DE LA REACCIÓN DE CONVERSIÓN DE CO	II.3
II.1.1. Introducción	II.3
II.1.2. Aspectos relacionados con la fase metálica	II.3
<i>II.1.2.1. Catalizadores de Cu</i>	II.3
<i>II.1.2.2. Catalizadores de Pt</i>	II.8
<i>II.1.2.3. Catalizadores de Pd</i>	II.13
<i>II.1.2.4. Catalizadores de Au</i>	II.14
<i>II.1.2.5. Catalizadores bimetálicos</i>	II.16
II.1.3. Aspectos relacionados con la influencia del soporte	II.19
<i>II.1.3.1. Óxidos mixtos</i>	II.26
II.2. RESUMEN DEL ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO	II.28
II.3. ALCANCES DEL TRABAJO DE TESIS	II.30
BIBLIOGRAFÍA	II.31

II.1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS DE LA REACCIÓN DE CONVERSIÓN DE CO

II.1.1. Introducción

El estudio de la reacción de conversión de CO para producir H₂ ha sido abordado utilizando distintos catalizadores. La formulación más utilizada industrialmente es Cu/ZnO/Al₂O₃; sin embargo, no es aplicable en celdas de combustible. Por este motivo, prácticamente todos los metales nobles y de transición han sido evaluados en la reacción empleando distintos óxidos como material soporte. En la actualidad, los principales elementos estudiados en la reacción son los metales nobles debido a que no es necesario reducirlos *in situ* y son resistentes a los cambios de temperatura, entre otras propiedades que permitirían adaptarlos para emplearlos en celdas de combustible. El interés por el diseño de catalizadores más activos y estables que Cu/ZnO/Al₂O₃ ha promovido la utilización de óxidos reducibles como soportes.

En el presente capítulo se presenta un análisis de la bibliografía existente con respecto a las diversas formulaciones catalíticas evaluadas en la reacción WGS.

II.1.2. Aspectos relacionados con la fase metálica

A continuación se presenta un resumen sobre la revisión bibliográfica, donde se comentan los artículos más interesantes sobre la conversión de CO a baja temperatura. Por motivos de presentación se decidió clasificar los trabajos según el metal que constituye el catalizador.

II.1.2.1. Catalizadores de Cu

Los catalizadores ternarios Cu/ZnO/Al₂O₃ han sido empleados en la reacción WGS desde principios de la década del sesenta. Aún después de tanto tiempo, todavía existen

diferencias en lo que respecta al rol del ZnO en la reacción WGS. Mientras que algunos autores postulan que el ZnO tiene un papel relevante estabilizando las especies activas Cu^{1+} en la matriz ZnO o creando efectos sinérgicos con los sitios cobre metálico [i,ii], otros afirman que el ZnO actúa como agente dispersante de la fase activa. [iii,iv].

Ginés y col. [v] a los fines de establecer una relación entre la actividad y las propiedades fisicoquímicas de catalizadores, estudiaron la sensibilidad a la estructura de la reacción cuando se utiliza $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Para ello evaluaron quince catalizadores $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ preparados por coprecipitación y tres muestras comerciales con diferentes composiciones químicas y distintos tamaños de cristal de cobre. De los resultados obtenidos de experiencias realizadas a 230°C y presión atmosférica, empleando una composición de alimentación: $y_{\text{CO}} = 0,10$; $y_{\text{N}_2} = 0,30$; $y_{\text{H}_2} = 0,30$ y $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,30$, con un caudal total de 750 mL/min y una masa de catalizador de aproximadamente 400 mg obtuvieron las siguientes conclusiones:

i) *Relación entre la actividad catalítica y la dispersión metálica de cobre:*
Independientemente de la relación Al/Zn empleada en los catalizadores y de la carga metálica de los catalizadores, los autores demostraron que la velocidad intrínseca de reacción no depende del tamaño del cristalito de cobre. Esta observación está asociada con los conceptos de sensibilidad e insensibilidad a la estructura introducidos por Boudart [vi].

ii) *Relación entre la actividad catalítica y el precursor hidratado:* Los óxidos mixtos obtenidos por calcinación de los precursores con fase tipo hidrotalcita son los que mostraron menores valores de tamaño de cristal de CuO y ZnO, mayores valores de dispersión metálica de Cu y mayor actividad catalítica en la reacción directa de conversión de CO. Esto se debe a que en la fase tipo hidrotalcita existe una elevada dispersión de los cationes metálicos con una distribución totalmente aleatoria en las capas tipo brucita, lo que favorece la obtención de óxidos mixtos con pequeños cristales de ZnO y CuO que reducidos

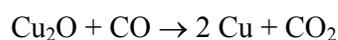
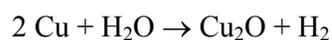
originan pequeños cristales de Cu metálico. Por otra parte, los resultados obtenidos demostraron que los valores de conversión de CO aumentan cuando se tienen cristales de Cu⁰ más pequeños y dispersos; por lo tanto, el responsable de la actividad catalítica de este tipo de catalizadores es la especie Cu⁰.

iii) *Efecto de la composición química de los óxidos*: Para un dado contenido metálico, los catalizadores Cu/ZnO/Al₂O₃ son sustancialmente más activos que catalizadores Cu/ZnO debido a que la estructura ternaria hidrotalcita no puede formarse cuando se dispone de precursores binarios Cu-Zn. El agregado de aluminio favorece la formación de hidrotalcita y, por lo tanto, de catalizadores más activos.

iv) *Influencia de la temperatura de calcinación*: Los resultados mostraron que la actividad se mantiene casi constante para los sólidos catalíticos tratados en N₂ hasta 600°C. Cuando se supera dicha temperatura de calcinación, la actividad catalítica cae marcadamente. Comparando estos resultados con los valores de superficie específica y de distribución de tamaño de poro, se puede establecer que la caída de la actividad es consecuencia de la sinterización del catalizador. La calcinación a temperaturas superiores a 600°C provoca el colapso de la estructura porosa, y por lo tanto los valores de actividad disminuyen.

La influencia del método de preparación de los catalizadores basados en Cu ha sido un aspecto considerado por varios autores. Kuijpers y col. [vii] demostraron que catalizadores Cu/SiO₂ preparados por el método de deposición-precipitación (DP) pueden ser más activos en la reacción WGS que catalizadores con contenidos metálicos similares preparados por impregnación. Además, la actividad catalítica de las muestras Cu/SiO₂ (DP) se ve favorecida cuando los cristallitos de Cu son inferiores a 20 nm, motivo por el cual los autores sugieren que la reacción es sensible a la estructura.

Shishido y col. [viii], con el objetivo de encontrar catalizadores de Cu más estables que los comerciales, prepararon muestras ternarias Cu/MgO/ZnO por precipitación homogénea utilizando hidrólisis de úrea. Los contenidos MgO oscilaron entre 0 y 1%. La incorporación de 0,1% de Mg resultó ser la preparación más efectiva en reacción y con la que se obtuvo el valor de energía de activación más bajo. Aún después de reducido a 250°C, el catalizador no mostró evidencia de sinterización de las partículas metálicas de Cu durante las 50 horas que duró el ensayo y, en comparación con el catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃ comercial, el comportamiento catalítico fue mejor. Mediante espectroscopía Auger, encontraron que en catalizadores Cu/MgO/ZnO y Cu/ZnO reducidos, cuando son tratados en una atmósfera de vapor de H₂O en N₂ el Cu pasa de Cu⁰ a Cu⁺, en base a esta observación concluyeron que la reacción ocurre mediante el siguiente mecanismo de oxidación-reducción:



En función de los resultados de caracterización obtenidos, los autores propusieron que los sitios Cu⁺ son los sitios activos y están localizados en las interfases de las partículas de Cu metálicas y los cristales de ZnO, mientras que el MgO estabilizaría a las especies Cu⁺. En otro trabajo [5] se ha afirmado que los sitios activos son los sitios Cu⁰; sin embargo, Shishido y colaboradores, a pesar de que consideran que los sitios activos son las especies Cu⁺, no niegan el rol fundamental que cumplen los sitios Cu⁰, puesto que intervienen en el mecanismo redox citado anteriormente. Además, la cantidad de sitios Cu⁺, si es que estos se forman en la interfase Cu-ZnO, depende del tamaño de partícula de Cu metálico indicando una dependencia indirecta de la actividad con los sitios Cu⁰. Por lo tanto, la cantidad de sitios Cu⁺ aumenta con la disminución del tamaño de partícula de Cu metálico, resultando en el incremento de la actividad y disminución de la energía de activación. Si bien, en este trabajo

se demostró que el MgO tiene un efecto promotor de la actividad, la forma en que lo hace no fue justificada.

Los mismos autores en otro trabajo [ix], empleando el método de precipitación homogénea por hidrólisis de úrea prepararon catalizadores Cu/Zn/Al con una relación fija unitaria Cu/Zn y con un rango de concentraciones Al de 0-20%. Las preparaciones fueron maduradas a diferentes temperaturas, 80 y 90°C, calcinadas y ensayadas en reacción. Para el caso específico de las muestras maduradas a 90°C, los resultados mostraron que la actividad aumenta con el agregado de Al hasta alcanzar un máximo cuando el contenido de Al es 5% para luego disminuir con el agregado de hasta 20% Al. Mientras que, para las preparaciones maduradas a 80°C la actividad siempre decayó con el incremento de Al. En todos los casos, el orden de actividad se correlacionó con la dispersión de Cu⁰; es decir, a mayor dispersión mayor actividad. Mediante DRX, los autores observaron que cuando las muestras se maduran a 80°C se forman como precursores las fases auricalcita ((Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₁₆), en menor proporción, y malaquita (Cu₂(CO₃)(OH)₂), en mayor proporción; mientras que, a 90°C la proporción es inversa, más auricalcita que malaquita. Es muy probable que durante el proceso de calcinación la auricalcita produzca partículas “mixtas” CuO/ZnO mientras que la malaquita sólo genere partículas de CuO; por lo que la primera fase es preferible a la segunda cuando se quiere obtener partículas de CuO finamente dispersas en buen contacto con ZnO. Es evidente entonces la incidencia de las fases precursoras en la actividad de los catalizadores. Con el catalizador Cu/Zn/Al (47,5/47,5/5) los autores obtuvieron resultados aún mejores que los que habían logrado con Cu/ZnO (50/50) en un trabajo previo [x]. Sin embargo, no justificaron el incremento de la actividad que se obtiene con solo la incorporación de 5% Al y sugieren que la Al₂O₃ actúa como estabilizador de las especies Cu.

II.1.2.2. Catalizadores de Pt

El metal que más ha sido estudiado para catalizar la reacción de cambio a baja temperatura, después del cobre, es el platino. Panagiotopoulou y Kondarides [xi] estudiaron la actividad de este metal en WGS soportado en CeO_2 (3,3 m^2/g), TiO_2 (42 m^2/g), ZrO_2 estabilizada con Y (YSZ, 12 m^2/g), Al_2O_3 (83 m^2/g), MgO (22 m^2/g), La_2O_3 (7 m^2/g), y SiO_2 (144 m^2/g). La carga metálica varió entre 0,1 y 5%. Los ensayos catalíticos se realizaron en el rango de temperatura 150-550°C con una mezcla gaseosa 3% CO , 10% H_2O y He (balance). Después de evaluar catalizadores con un contenido de platino de 0,5% sobre los distintos soportes, encontraron que la muestra Pt/TiO_2 fue la más activa, exhibiendo conversiones de CO detectables a 150°C. Los catalizadores soportados en CeO_2 , La_2O_3 y YSZ fueron activos a temperaturas superiores a 200°C, mientras que $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostró tener actividad por encima de los 250°C. Finalmente, Pt/MgO y Pt/SiO_2 fueron prácticamente inactivos. Sobre la base de estos resultados, los autores concluyeron que el platino exhibe una actividad mayor cuando está soportado en óxidos reducibles (TiO_2 , CeO_2 , La_2O_3 y YSZ) que cuando lo está en óxidos no reducibles (Al_2O_3 , MgO y SiO_2).

El mismo grupo [11] también investigó la influencia de las características morfológicas y estructurales del catalizador sobre el comportamiento de los catalizadores. Para ello, se prepararon dos series de Pt/CeO_2 y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con contenidos metálicos variables entre 0,1-5%. Una vez analizados los resultados, concluyeron que la actividad de los mismos no depende ni de la carga de platino ni del tamaño de cristalito del mismo. Por lo que, la reacción sería insensible a la estructura tanto cuando se trabaja con óxidos reducibles como no reducibles.

En los últimos años se ha intensificado el estudio de la reacción WGS usando diferentes combinaciones Pt/CeO_2 . Si bien esta formulación resulta muy activa, se ha encontrado que estos sistemas se desactivan por causas que aún no están completamente

establecidas. Wang y col. [xii] observaron que muestras de Pt/CeO₂ se desactivaron después de un tratamiento de envejecimiento a temperaturas elevadas y lo atribuyeron a la sinterización de las partículas del metal. En un estudio realizado por Zalc y col. [xiii] la desactivación ocurrió en condiciones de operación, y lo atribuyeron a la reducción irreversible del soporte. En contraposición, Ghenciu [xiv] consideró que la disminución del área específica de la ceria en condiciones de reacción es la causa de la disminución de la actividad del catalizador. Por otra parte, otra línea de investigación [xv] sostiene que la desactivación de Pt soportado en CeO₂ de elevada área específica ocurre debido a la formación de carbonatos sobre la superficie. Estos carbonatos serían responsables del cubrimiento de los sitios Pt afectando las propiedades electrónicas del metal.

Liu y col. [15] evaluaron una muestra Pt(1%)/CeO₂ empleando como mezcla reaccionante una corriente similar a la del reformado que se emplea en las celdas de combustible. Los resultados de esta experiencia fueron comparados con los obtenidos de otro ensayo donde previamente se realizó la simulación de la secuencia de encendido-apagado sometiendo a la muestra a la misma mezcla reaccionante pero a 60°C y 120°C durante 5 min. Los resultados mostraron que los catalizadores que permanecieron en flujo de mezcla reaccionante a 60°C y 120°C durante 5 minutos se desactivaron, el primero más rápidamente que el segundo. A los fines de determinar las causas de la desactivación, los autores realizaron experiencias de adsorción de CO a temperatura ambiente monitoreadas por DRIFTS. En el espectro correspondiente a la muestra fresca se observaron bandas características de carbonatos de baja intensidad, probablemente debidas a la adsorción de CO₂ del aire. Para las muestras tratadas a 60 y a 120°C en flujo del reformado durante 5 minutos la formación de carbonatos fue mucho más evidente, siendo más intensas las bandas obtenidas para el catalizador tratado a 60°C. Por lo tanto, se concluyó que durante la simulación del encendido y apagado del sistema se generan carbonatos y su formación se ve favorecida a temperaturas

menores. También por DRIFTS los autores verificaron que la adsorción de CO en los sitios Pt⁰ es menor en las muestras tratadas a 60 y 120°C que en el catalizador fresco, por lo que los carbonatos cubren no solo la superficie del soporte sino también los sitios metálicos. En consecuencia, las propiedades electrónicas del Pt se modifican, esto es, los catalizadores sometidos al proceso de envejecimiento son electrónicamente deficientes. Mediante HRTEM no se observó sinterización de partículas de Pt ni en la muestra tratada a 60°C ni en la tratada a 120°C, con lo que se excluye a la sinterización metálica como causa de la desactivación de estas muestras. La regeneración de las muestras tratadas a 60 y 120°C fue casi completa en flujo de aire a temperaturas superiores a 400°C y la adsorción de CO en los sitios Pt⁰ y la formación de carbonatos fue prácticamente la misma que la observada para el catalizador fresco.

De los estudios más recientes se ha concluido que un sistema catalítico aún más promisorio que Pt/CeO₂ es Pt/TiO₂ [11,xvi,xvii]. Sin embargo, este catalizador también se desactiva en la corriente de reformado [xviii-xxi]. Azzam y col. [18,19] encontraron que la dispersión metálica de una muestra Pt/TiO₂ cae de 55 a 32% después de 22 horas de reacción. Asimismo, imágenes obtenidas mediante microscopía de transmisión electrónica (MTE) mostraron que el tamaño de partícula de Pt aumentó de 1,2 nm a 2,7 nm después de 20 horas de reacción evidenciando la sinterización de fase metálica. A los fines de determinar la causa de la desactivación, la muestra fue tratada en flujo de O₂ a 450°C durante 1 hora con el objetivo de remover coque o especies oxigenadas muy estables (carbonatos, formiatos). Una vez terminada la etapa de regeneración, el catalizador fue reducido y sometido a un nuevo ensayo catalítico. El tratamiento de regeneración no permitió recuperar la actividad inicial del catalizador por lo que excluyeron que la formación de coque y/o especies oxigenadas estables sean los causantes de la pérdida de actividad. Para corroborar lo anterior, los autores también realizaron experiencias de titulación por pulsos de O₂ para descartar que trazas de coque

depositado formen CO_2 y experiencias de adsorción de CO monitoreadas por FTIR que les permitieron afirmar que las especies carbonatos/formiatos no son estables a 300°C , temperatura de reacción seleccionada para evaluar el catalizador. Por otra parte, el mismo grupo [18,19] también analizó la influencia de la temperatura de reducción en la capacidad de quimisorción de CO o H_2 en catalizadores Pt/ TiO_2 y encontró que la dispersión metálica cae de 55% a 15% cuando la temperatura de reducción se incrementa de 300 a 450°C . Cuando este tipo de muestra es reducida a temperaturas elevadas ($>300^\circ\text{C}$) especies parcialmente reducidas TiO_{2-x} cubren las partículas de Pt (efecto interacción metal/soporte fuerte, IMSF), fenómeno que puede afectar el comportamiento catalítico [xxii,xxiii]. Al ser ensayados en reacción, las conversiones iniciales de los catalizadores reducidos a temperaturas elevadas ($T \geq 350^\circ\text{C}$), es decir, aquellos donde el efecto IMSF se había manifestado, fue inferior al obtenido para la muestra reducida a 300°C (30% frente a 37%). Sin embargo, con el transcurso del tiempo, las conversiones de CO obtenidas para las muestras reducidas a $T \geq 350^\circ\text{C}$ alcanzaron 38%. De lo anterior se concluyó que la presencia de H_2O revierte el efecto IMSF y, en consecuencia, la desactivación de Pt/ TiO_2 no se debe a este fenómeno. Finalmente, los autores pretrataron al catalizador con reactivos (H_2O , CO), productos (CO_2 , H_2), ácido fórmico (HCOOH) basándose en el hecho de que los formiatos podrían ser intermediarios de reacción y mezclas de reactivos y productos (H_2+CO_2 , H_2+CO). No observaron desactivación en presencia de H_2 , CO, CO_2 , HCOOH o la mezcla H_2/CO_2 . En cambio, la conversión cayó desde 60 a 55% después del pretratamiento en H_2O ; y la caída más significativa de la conversión se observó después del pretratamiento con la mezcla H_2/CO . Asimismo, mediante determinaciones de la dispersión de Pt se confirmó que el tamaño de partícula de Pt aumenta cuando el catalizador está en contacto con una mezcla H_2/CO ; y que el H_2O contribuye levemente a la sinterización del Pt.

En los últimos años se ha intensificado la promoción química o electroquímica con metales alcalinos para modificar el comportamiento catalítico, reducir los requerimientos energéticos (temperatura de reacción), suprimir reacciones indeseables y/o disminuir la carga de metales nobles en catalizadores [xxiv]. Esta capacidad de los metales alcalinos se fundamenta en los efectos de tipo electrónicos y geométricos inducidos por las especies promotoras en la propiedad de quimisorción de moléculas reactivas [xxv]. En relación a los efectos de tipo electrónico, los metales alcalinos son donantes de electrones y cuando se encuentran en la superficie de un catalizador metálico pueden actuar aumentando la capacidad de quimisorción de especies aceptoras de electrones (CO , O_2) y/o suprimiendo la quimisorción de especies dadoras de electrones (H_2 , olefinas) [xxvi]. Panagiotopoulou y Kondarides [24,xxvii] estudiaron el efecto de $\text{X}=\text{Li}$, K , Na y Cs en catalizadores Pt/TiO_2 utilizando una relación atómica $\text{X}:\text{Pt}=1:1$. La curva de conversión de CO en función de la temperatura obtenida para Pt/TiO_2 sin promotor alcanzó la conversión de equilibrio alrededor de 400°C mientras que las curvas correspondientes a las muestras promovidas con los metales alcalinos sufrieron corrimientos a temperaturas inferiores, siendo el catalizador $\text{Pt-Na}/\text{TiO}_2$ el que alcanzó más rápidamente el equilibrio, a 325°C . Por otra parte, para relaciones crecientes $\text{Na}:\text{Pt}=0,0:1,0$ se observaron corrimientos de la curva a menores temperaturas y contenidos de Na mayores provocaron el efecto opuesto. Los autores sugirieron que los metales alcalinos interactúan fuertemente con el soporte (TiO_2) favoreciendo la creación de sitios $\square_s\text{-Ti}^{3+}$ (sitios defectuosos en oxígeno). Estos sitios afectarían las propiedades de quimisorción del platino que se encuentra en localizado en la interfase metal-soporte ($\text{Pt}-\square_s\text{-Ti}^{3+}$), sitios que han sido propuestos como los sitios activos de la reacción WGS [xxviii,xxix] ya que son capaces de activar tanto al CO como al H_2O . El incremento del contenido alcalino resultó en un aumento de la concentración de sitios y en la disminución de la capacidad de adsorción de H_2 y aumento de capacidad de adsorción de CO . Finalmente, experiencias de RTP-CO mostraron

que la reducibilidad de la TiO_2 aumenta en presencia de metales alcalinos, lo que favorecería la generación de estos sitios $\text{Pt}-\square_s-\text{Ti}^{3+}$ en la interfase metal/soporte.

II.1.2.3. Catalizadores de Pd

Las publicaciones que evalúan al paladio en la reacción WGS no son tan numerosas como las dedicadas al estudio del comportamiento de catalizadores de Cu y Pt. Sin embargo, algunos trabajos resultan interesantes.

Wang y Gorte [xxx] estudiaron el efecto de la adición de óxidos promotores en catalizadores Pd/CeO₂. El óxido de cerio fue sintetizado en laboratorio (37 m²/g) y posteriormente impregnado con soluciones acuosas de Fe, Tb, Gd, Y, Sm, Sn, Pr, Eu, Bi, Cr, V, Pb, y Mo. Después de calcinar los soportes a 600°C, las muestras fueron impregnadas con Pd(NH₃)₄(NO₃)₂, calcinadas a 600°C y reducidas a 400°C. El contenido de paladio fue de 1%. El agregado de una monocapa de Fe₂O₃ (2%) antes de la impregnación con Pd aumentó en un factor de 8 el valor de velocidad de reacción obtenido con Pd/CeO₂ a 150°C; mientras que, el agregado de una monocapa de MoO₃ (2%) provocó una disminución en la velocidad de reacción en un factor superior a 5 bajo las mismas condiciones de trabajo y el de PbO una disminución de 2,5. A excepción de Fe₂O₃, MoO₃ y PbO, los óxidos restantes no modificaron significativamente el comportamiento del catalizador sin promotor. También se probaron catalizadores Pd/Fe-CeO₂ con 0,5; 1; 2; 4 y 10% de Fe₂O₃. Las muestras con aproximadamente una monocapa de Fe₂O₃, aquellas con un contenido de 2 y 4%, fueron considerablemente más activas que las restantes.

En otro trabajo muy interesante, Bollmann y col. [xxxi] evaluaron el efecto del agregado de Zn, variando la carga en peso entre 0 y 19%, en catalizadores Pd(2%)/Al₂O₃. Mediante DRX, los autores observaron que alrededor del 85% del Zn agregado reacciona con

la alúmina para formar aluminato de zinc dejando sólo una pequeña fracción para reaccionar con Pd. Asimismo, evaluados en condiciones de reacción a 280°C y a 1 atm y utilizando una corriente gaseosa similar a la del reformado de las celdas de combustible, la velocidad intrínseca de reacción para la muestra con un contenido de Zn igual a 19% fue 13 veces más elevada que la correspondiente a la muestra sin Zn. Mediante EXAFS se determinó que el número de coordinación promedio Pd-Zn aumentó de 0 a 4,5 cuando el contenido de Zn varió entre 0 y 19%, indicando la formación de una aleación Pd-Zn. También, mediante experiencias DRIFTS, observaron que la adsorción lineal de CO en sitios Pd⁰ aumenta mientras que la adsorción tipo puente disminuye con el grado de formación de la aleación, es decir, con el agregado de Zn. Además, empleando un modelo de sustitución aleatorio encontraron que la fracción de CO adsorbido linealmente en Pd se correlaciona en forma lineal con la velocidad intrínseca de reacción. Por otra parte, notaron que cuanto mayor es la interacción Pd-alúmina, menos efectivo es el catalizador en la reacción WGS. Por lo que concluyeron que el Zn en catalizadores Pd/Al₂O₃ actúa favoreciendo la formación de aleaciones PdZn en detrimento de la interacción del Pd con el soporte. En base a lo que proponen los autores, sería muy interesante evaluar el efecto de la incorporación del Zn utilizando soportes diferentes (CeO₂, TiO₂, etc.).

II.1.2.4. Catalizadores de Au

Hace ya un tiempo, los catalizadores que contienen nanopartículas de oro han cobrado gran interés debido a que son muy activos a bajas temperaturas en reacciones como: oxidación de CO [xxxii], reducción de NO_x [xxxiii], epoxidación de C₃H₆ [xxxiv], combustión de metano [xxxv] y *water gas shift* [xxxvi,xxxvii,xxxviii,xxxix,xl]. Sin embargo, no está perfectamente establecida cuál es la causa de la elevada actividad de los mismos en

reacciones redox. La actividad y la estabilidad de los catalizadores de oro dependen no solo del tamaño de partícula de la fase activa sino también del estado y estructura del soporte y, por supuesto, de la interacción específica entre éste y el oro [39]. El método de preparación influye notablemente en la síntesis de nanopartículas de oro determinando su interacción con el soporte [xli]. Se ha demostrado que el método de impregnación a humedad incipiente no es adecuado para sintetizar catalizadores con partículas de oro altamente dispersas [xlii]. Por tal motivo, se han desarrollado otras técnicas que facilitan su obtención: co-precipitación (CP), *co-sputtering*, deposición-precipitación (DP), *grafting* en fase gaseosa [42] y gelificación con úrea /co-precipitación [37], entre otras.

En muestras Au/CeO₂, se ha observado que el tamaño de partícula promedio de la ceria es un factor controlante de su actividad [36,xliii]. Tabakova y col. [xliv] demostraron que el depósito de oro modifica la ceria mediante la formación de vacantes de oxígeno y que las nanopartículas del metal en contacto con estas vacantes son los sitios activos donde se produce la WGS. La transferencia electrónica aumenta entre las nanopartículas metálicas y el soporte vía estas vacantes lo que genera partículas de oro parcialmente cargadas. La presencia de cationes con cargas inferiores a (+4) favorece la generación de vacantes oxígeno en la ceria, sobre la base de este aspecto se ha estudiado el dopaje de la ceria con aluminio (+3) [xliv]. Sin embargo, al emplear un óxido mixto CeO₂-Al₂O₃ preparado por co-precipitación, a pesar de que la estabilidad de las nanopartículas tanto de oro como de ceria se incrementó, la actividad del catalizador disminuyó considerablemente.

Con respecto al estado de oxidación del oro, se ha sugerido que la actividad catalítica de este tipo de catalizadores se debe a la presencia de Au⁰ [32]. En cambio, Fu y col. [36] después de lavar muestras Au/CeO₂ con una solución de NaCN y remover todas las especies de oro débilmente unidas a la ceria, incluyendo las partículas metálicas, atribuyeron su actividad a la existencia de especies catiónicas.

En relación al pretratamiento de los catalizadores de Au, poco se ha especificado en la bibliografía accesible. Hua y col. [xlvi] demostraron que los catalizadores calcinados a 200°C son más activos. Sin embargo, en otros trabajos relacionados con nanopartículas de Au soportadas en TiO₂ [xlvii,xlviii], CeO₂ [xlix,l], ZnO [51], ZrO₂ [51] y Fe₂O₃ [li] se calcinaron a 400°C, pero sin justificación alguna.

II.1.2.5. Catalizadores bimetalicos

Las formulaciones bimetalicas se utilizan para modificar la reactividad de catalizadores mediante efectos electrónicos y/o geométricos [lii]. Los aspectos más importantes de la información relacionada al comportamiento de catalizadores bimetalicos en la reacción de cambio se mencionan a continuación.

Sekine y col. [liii] analizaron, en primera instancia, el comportamiento de catalizadores monometalicos de Pd (1%) y Pt (1%) soportados en varias perovskitas (LaMnO₃, LaFeO₃, LaCoO₃). Las experiencias de actividad catalítica se realizaron a 300°C usando una corriente de alimentación que simula el gas de reformado de las celdas de combustible (CO/H₂O/H₂/N₂/Ar = 6/30/42/9/13). La gran ventaja de estas formulaciones es que no se les realizó tratamientos de activación. La conversión inicial más elevada (77%) se obtuvo con el catalizador Pt/LaCoO₃, sin embargo, se desactivó rápidamente. La conversión inicial obtenida con Pd/LaCoO₃ fue menor (48%) pero la muestra mostró ser relativamente estable durante las 3 horas de reacción. Mediante STEM se comprobó que las partículas de Pd y Pt no sinterizan durante la reacción, lo que explica la estabilidad de Pd/LaCoO₃ y que la desactivación de Pt/LaCoO₃ no se debe a la sinterización de la fase metálica. Empleando XPS demostraron que tanto los metales nobles como el Co se reducen bajo las condiciones de reacción. En las muestras frescas el paladio y el platino se encontraban como Pd²⁺ y Pt²⁺,

respectivamente; y después de la reacción estaban en su forma metálica; mientras que, para el cobalto, la relación $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ aumentaba con el transcurso de la reacción. Ambos catalizadores fueron sometidos a un tratamiento de oxidación en aire a 300°C durante 1 hora después de terminadas las experiencias de actividad catalítica y se volvieron a ensayar en las mismas condiciones de reacción. Ninguno de los catalizadores recuperó su actividad inicial después del tratamiento; sin embargo, para la muestra Pt/LaCoO_3 las conversiones obtenidas al comienzo de la segunda experiencia fueron superiores a los valores finales de la primera experiencia. Esto último, según los autores, indica que la desactivación de Pt/LaCoO_3 se debe a la reducción del Co y Pt; mientras que la misma no altera el comportamiento de Pd/LaCoO_3 . Por tal motivo, los autores decidieron agregar distintos contenidos de Pd al catalizador Pt/LaCoO_3 para mantener la elevada actividad del Pt y la estabilidad atribuible al Pd. Resultados de actividad catalítica superiores a los obtenidos con Pt/LaCoO_3 fueron logrados con $\text{Pd (0,5\%)/Pt (1\%)/LaCoO}_3$.

Uno de los sistemas bimetálicos más estudiados es $\text{Pt-Re}/\text{TiO}_2$ [liv-lviii]. La actividad y estabilidad de $\text{Pt-Re}/\text{TiO}_2$ es mayor a la de Pt/TiO_2 pero los fundamentos que justifican este comportamiento son variados. Iida e Igarashi [56,58] propusieron que el mejor comportamiento catalítico se debe a que el agregado de renio incrementa la dispersión del Pt. Sin embargo, Azzam y col. [54] evaluaron en reacción catalizadores $\text{Pt-Re}/\text{TiO}_2$ y Pt/TiO_2 con dispersiones metálicas y superficies específicas idénticas y también observaron que el agregado de renio a catalizadores Pt/TiO_2 incrementa tanto su actividad como su estabilidad, por lo que la influencia del Re en este caso sería otra. Es importante destacar que en los dos trabajos citados previamente, la carga de Pt y de Re eran distintas al igual que la relación molar Pt/Re.

Por otra parte, Sato y col. [55,57], basándose en experiencias DRX e IR a 200°C atribuyeron el aumento de actividad de $\text{Pt-Re}/\text{TiO}_2$ a dos factores: i) formación de una

aleación entre Pt y Re; y, ii) estabilización de especies formiato favorecida por la presencia de Re. Los autores consideraron que la etapa limitante en el mecanismo de reacción es la formación de especies formiato superficiales. En contraposición, Azzam y col. [19,54], basándose en experiencias por pulsos de CO, sugirieron que la influencia positiva del Re está relacionada con la mayor disponibilidad de oxígeno en el catalizador lo que favorecería la formación de CO₂. Asimismo, resultados de XPS obtenidos para estos catalizadores [19,56] mostraron que a temperatura ambiente el renio se encuentra como ReO_x y no puede ser totalmente reducido por debajo de 600°C. En consecuencia, los autores consideraron factible que el oxígeno de las especies ReO_x esté involucrado en la oxidación del CO y sea restituido por el H₂O.

Otra formulación bimetalica estudiada por Sato y col. [lix] fue Ir-Re/TiO₂. Este catalizador fue mucho más activo que Ir/TiO₂ y, también en este caso, parte del Re se encuentra como ReO_x. Mediante experiencias sucesivas de oxidación y reducción sucesivas realizadas con H₂O y CO, respectivamente, los autores concluyeron que la reacción, en este catalizador, ocurre a través de un fenómeno redox en el que las especies ReO_x son fácilmente oxidadas por el H₂O y reducidas por el CO.

Huber y col. [lx] evaluaron el comportamiento de sistemas Pt-Cu-Ce-Zr y Pt-Cu-Zn-Al. Los óxidos mixtos Cu-Ce-Zr (Cu:Ce:Zr = 0,19:0,62:0,19) y Cu-Zn-Al (Cu:Zn:Al = 0,25:0,53;0,22) fueron preparados por coprecipitación homogénea con úrea y posteriormente impregnados con solución de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂. Los perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) mostraron que Cu-Ce-Zr se reduce a una menor temperatura que Cu-Zn-Al. El agregado de 1% de Pt al óxido mixto Cu-Ce-Zr provocó un leve corrimiento de los picos de reducción a menor temperatura. Sin embargo, la incorporación de 2% de Pt modificó totalmente la forma del perfil de reducción del sistema Cu-Zn-Al y produjo el corrimiento del máximo de reducción de 220 a 190°C. En base a estos resultados, los autores sugirieron que la

incorporación de Pt posibilita la reducción del cobre a menores temperaturas probablemente debido a la migración de especies H desde el Pt al CuO [lxi,lxii]. Los catalizadores reducidos fueron evaluados en la reacción de conversión de CO siendo el rango de temperatura de reacción el mismo que el utilizado para los perfiles de RTP (30-310°C). Los autores advirtieron una correlación entre la reducibilidad del Cu y la actividad de las muestras, esto es, cuanto más baja es la temperatura del máximo de reducción la muestra comienza a mostrar actividad a temperaturas inferiores. Para el sistema Cu-Ce-Zr, los resultados no mostraron cambios significativos ni en la actividad ni estabilidad entre la muestra impregnada y sin impregnar. La incorporación de Pt había modificado levemente la reducibilidad del sistema Cu-Ce-Zr lo que explicaría la ausencia de modificación en el comportamiento de Pt-Cu-Ce-Zr con respecto a la muestra sin Pt. Por otra parte, las conversiones de CO obtenidas con la muestra Pt-Cu-Zn-Al fueron inferiores que para la muestra sin Pt, ensayos a 250°C demostraron que la estabilidad de la muestra impregnada con Pt fue superior. Evidentemente, en estos casos la incorporación de Pt no produjo grandes beneficios en lo que respecta a la actividad; en cambio si mejoró la estabilidad con respecto a Cu-Zn-Al probablemente debido a que el pasaje $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{1+}$ se ve acelerado por la migración de especies H al mismo tiempo que evita la sinterización del Cu.

II.1.3. Aspectos relacionados con la influencia del soporte

La elección de un soporte apropiado es fundamental para lograr la síntesis de catalizadores activos en la reacción WGS. Es sabido que la actividad y la estabilidad de los catalizadores dependen de la naturaleza del óxido que soporte a la fase metálica. En general, hay consenso en cuanto a que tanto el metal como el soporte poseen roles fundamentales en la reacción WGS. Si se considera a los reactivos involucrados en la reacción, CO y H₂O, el último es más difícil de activar debido a su estabilidad termodinámica [lxiii]. Metales como el

Cu y el Fe se oxidan en contacto con H_2O [lxiv] y, en consecuencia, la activan. Sin embargo, el platino, metal estudiado en los trabajos más recientes, no interactúa químicamente con el agua porque la formación del PtO_x no sería termodinámicamente estable [lxv] a las temperaturas de la reacción WGS. Por lo tanto, en el caso de catalizadores de Pt que vayan a emplearse en la reacción de cambio es necesario utilizar como soporte un óxido hidrofílico que permita la adsorción del agua y su activación [11,lxvi,lxvii]. En consecuencia, los sistemas Pt/óxido hidrofílico son bifuncionales, ya que el Pt activa al CO y el soporte activa el H_2O [19].

Los óxidos que se han empleado como soportes para estudiar la reacción pueden dividirse en dos grandes grupos: óxidos reducibles y no reducibles. En los trabajos publicados que emplean óxidos reducibles [11,lxviii], la actividad de los catalizadores aumenta notoriamente, por lo que es evidente su intervención en el mecanismo de reacción. A pesar de ello, todavía no hay acuerdo en lo que respecta a la forma en que lo hacen.

Panagiotopoulou y col. en varios trabajos [11,17] encontraron que la actividad de metales nobles con respecto a la WGS, incluyendo Pt/TiO₂ [17], Ru/TiO₂ [17], Pt/CeO₂ [11] y Pt/Al₂O₃ [11] prácticamente no depende de las características de la fase metálica tales como la carga metálica (0,1 – 5%), la dispersión (6-100%) y el tamaño de partícula (0,9-16,2 nm), sino que está relacionada a la naturaleza y características fisicoquímicas del soporte. Usando cuatro catalizadores Pt/TiO₂ con soportes cuyas áreas superficiales variaban entre 8 y 111 m²/g los mismos autores evaluaron el efecto del tamaño de partícula del soporte en la reacción de cambio [16]. Los resultados mostraron que la velocidad de reacción aumentaba para aquellas muestras con mayor superficie específica, es decir, con menor tamaño de partícula de TiO₂. A 250°C la velocidad de reacción aumentó 20 veces para la muestra cuya superficie específica era de 104 m²/g con respecto a aquella de 8 m²/g. Es importante destacar que la energía aparente de activación para la reacción disminuyó de 16,9 kcal/mol para el catalizador

de menor superficie a 11,9 kcal/mol para el de 104 m²/g. Cuando se realizaron experiencias de reducción a temperatura programada, los perfiles de reducción mostraron, para todos los catalizadores Pt/TiO₂, dos picos de consumo de hidrógeno, uno de baja temperatura (< 350°C) y otro de alta temperatura cuyo máximo se encontraba a 650°C para la muestra de menor superficie y se corría a temperaturas inferiores (\cong 400°C) con el incremento de la superficie específica del TiO₂. Asimismo, la intensidad de ambos picos de consumo aumentó con la disminución del tamaño de partícula de TiO₂. Esto les permitió aseverar que la reducibilidad del catalizador aumenta con la superficie específica o, con la disminución del tamaño de partícula del TiO₂. El primer pico se atribuyó a la reducción de especies PtO_x y el segundo a la reducción del soporte catalizada por el Pt. El incremento de la reducibilidad del soporte con la disminución de los cristales de TiO₂ está de acuerdo con lo observado por Cordatos y col. [lxix] quienes demostraron que la reducibilidad de grupos (*clusters*) de óxidos como la ceria [71] y la lantana [lxx] depende de su tamaño.

Sandoval y col. [68] realizaron un estudio empleando catalizadores de Au soportado en óxidos no reducibles, Al₂O₃ y SiO₂, y óxidos reducibles, CeO₂ y TiO₂. La actividad de las nanopartículas de Au sobre los soportes reducibles fue muy superior a la correspondiente a los catalizadores cuyos soportes eran Al₂O₃ y SiO₂, siendo Au/SiO₂ prácticamente inactivo. Para temperaturas de reacción inferiores a 225°C, la muestra más activa fue 4%Au/TiO₂, en cambio cuando la temperatura superó dicho valor el catalizador con mejor comportamiento fue 4%Au/CeO₂. El incremento de la actividad para los catalizadores a base de óxidos reducibles se atribuyó a la rápida descomposición de formiatos en base a experiencias DRIFTS realizadas en condiciones de reacción. Sin embargo, los catalizadores soportados en óxidos no reducibles no mostraron evidencia de formación de estos intermediarios, por lo que podría suponerse que el mecanismo es diferente dependiendo del soporte empleado.

El ZrO_2 es otro óxido reducible que ha sido bastante estudiado en la reacción de conversión de CO debido a ciertas características tales como su dureza [lxxi], resistencia mecánica y estabilidad térmica [lxxii]. Además, puede estar constituido por diferentes fases cristalinas que pueden dar origen a diferentes sitios catalíticos superficiales. Las fases cristalinas más comunes son la tetragonal ($t-ZrO_2$) y la monoclinica ($m-ZrO_2$) siendo la coordinación entre el zirconio y el oxígeno diferente para cada una [lxxiii]. El catión Zr^{4+} se encuentra octacoordinado y el anión O^{2-} tetracoordinado en la fase tetragonal, mientras que en la fase monoclinica el catión Zr^{4+} está heptacoordinado y el anión O^{2-} puede encontrarse tri- o tetracoordinado. Debido a esto, las propiedades ácido/base y la concentración de los grupos OH superficiales pueden ser diferentes en ambas fases cristalinas [lxxiv-lxxvi], lo que puede afectar la interacción entre el soporte y el metal. Águila y col. [lxxvii] estudiaron la influencia de la estructura cristalina del soporte en la reacción WGS empleando catalizadores Cu/ ZrO_2 . Los resultados mostraron que la actividad del cobre cuando se encuentra soportado en $t-ZrO_2$ es mayor que en $m-ZrO_2$ cuando la temperatura de reacción se encuentra entre 250 y 300°C. En este trabajo, el mejor comportamiento de los catalizadores Cu/ $t-ZrO_2$ fue atribuido a la facilidad de descomposición de las especies formiato en CO_2 y H_2 cuando el soporte es $t-ZrO_2$.

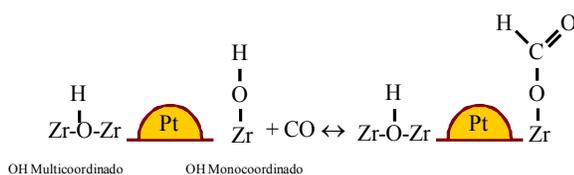
Li y col. [lxxviii] también evaluaron la incidencia de las fases cristalinas del ZrO_2 pero en catalizadores Au/ ZrO_2 y, en contraposición a lo informado por Águila y col.[77], el catalizador Au/ $m-ZrO_2$ resultó ser el más activo. En esta publicación no se verificó que la superficie específica de cada uno de los soportes sean similares a los fines de que el incremento de actividad no se atribuya a esta característica. Además, la relación Au^+/Au^0 y la dispersión metálica en las muestras usadas tampoco fueron similares por lo que el incremento de actividad no se puede relacionar exclusivamente a la fase cristalina monoclinica de la ZrO_2 . Por otra parte, experiencias de desorción a temperatura programada de CO, mostraron

que el catalizador Au/m-ZrO₂ tenía mayor capacidad de adsorción de CO que Au/t-ZrO₂, esto indicaría que en la superficie de m-ZrO₂ la concentración de grupos OH es mayor y que son más nucleofílicos. De ser así, esto contribuiría a la adsorción de CO como HCOO-Zr, que actuarían como intermediarios de reacción de la WGS. Chenu y col. [lxxix], mediante FTIR, también notaron que la mayor actividad de Pt/m-ZrO₂ con respecto a Pt/t-ZrO₂ podrían correlacionarse con la intensidad de las bandas correspondientes a especies formiato adsorbidas en la superficie de los catalizadores originadas durante la adsorción de CO.

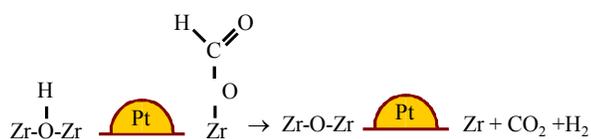
En otro trabajo, Graf y col. [lxxx], mediante espectroscopía infrarroja, determinaron la reactividad en WGS de los grupos OH en catalizadores Pt/m-ZrO₂. Después de realizada la reacción se obtuvieron los espectros en atmósfera de He a 400°C, tanto en el soporte como en el catalizador, concluyeron que existen dos tipos de grupos hidroxilos en la zirconia monoclinica: i) grupos OH monocoordinados (H-O-Zr) que aparecen en la región 3700-3800 cm⁻¹; y, ii) grupos OH multicoordinados en la región 3600-3700 cm⁻¹. Cuando el soporte se ve sometido a concentraciones crecientes de CO, los bandas correspondientes a los grupos OH monocoordinados disminuyen; mientras que las relacionadas a los OH multicoordinados prácticamente no se alteran. Asimismo, la disminución de la intensidad de las bandas de OH monocoordinados se corresponde con la aparición de picos en las regiones 2850-3000 cm⁻¹ y 1200-1700 cm⁻¹ asignadas a las vibraciones de flexión C-H y tensión O-C=O de especies superficiales formiato, respectivamente. En un microrreactor se reprodujeron las condiciones bajo las cuales se operó en la celda de FTIR y mediante espectrometría de masas se verificó si ocurría la descomposición de las especies formiato en CO₂ e H₂. Sin embargo, no se observaron productos de reacción en la corriente de salida cuando se expuso a la m-ZrO₂ en flujo de CO entre 240 y 400°C. Por el contrario, cuando las mismas experiencias se llevaron a cabo en Pt/m-ZrO₂ se observó la disminución de intensidad de las bandas de OH multicoordinados y formación de CO₂ e H₂ al aumentar la temperatura de reacción. En

consecuencia, los autores concluyeron que los grupos hidroxilos monocoordinados son responsables de la formación de las especies formiato y los OH multicoordinados están involucrados en su descomposición. Por otra parte, la formación de formiatos no se ve favorecida por el platino, pero su presencia es necesaria para se produzca la descomposición de los mismos en los productos de reacción y la función del H₂O es regenerar los grupos hidroxilos. A continuación se presenta el mecanismo de reacción para Pt/ZrO₂ sugerido por Graf y col. [80]:

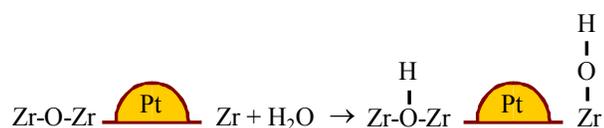
Etapa 1 (Rápida): Formación de especies formiato como consecuencia de la reacción entre CO y OH monocoordinados.



Etapa 2 (Lenta): Descomposición de formiato involucrando Pt y grupos OH multicoordinados.



Etapa 3: Regeneración de grupos OH con H₂O.



Kim y col. [lxxxii] evaluaron el efecto del soporte en catalizadores basados en Pt-Ce (1% Pt, relación molar Ce/Pt=5) soportados en distintos óxidos. La preparación de las muestras se hizo por co-impregnación en una única etapa. Los ensayos de actividad catalítica se efectuaron en una corriente 6,7% CO/ 6,7% CO₂/ 33,2% H₂O/H₂ y el orden de actividad fue el siguiente: Pt-Ce/TiO₂ > Pt-Ce/YSZ > Pt-Ce/ZrO₂ ≈ Pt-Ce/γ-Al₂O₃ ≈ Pt-Ce/SiO₂ >> Pt-Ce/SiO₂-Al₂O₃. Los autores realizaron experiencias de quimisorción de CO y confirmaron la relación CO/Pt mediante el método por pulsos O₂-CO₂-H₂-CO propuesto por Takeguchi y col. [lxxxii] a los fines de evitar que el CO se adsorba en la ceria reducida. De acuerdo a los resultados obtenidos, los autores encontraron que la actividad de los catalizadores Pt-Ce soportados en óxidos reducibles está relacionada con la cantidad de CO quimisorbida, es decir, que el catalizador más activo (Pt-Ce/TiO₂) fue el que adsorbió más CO. Sin embargo, no pudieron establecer una correlación para el comportamiento de los catalizadores soportados en óxidos no reducibles. Con el objetivo de determinar si el método de preparación incide en la actividad de la muestra Pt-Ce/TiO₂, los autores prepararon Pt/Ce/TiO₂ y Ce/Pt/TiO₂ mediante impregnación secuencial de Ce/TiO₂ y Pt/TiO₂ previamente calcinadas a 500°C con solución de Pt y Ce, respectivamente. El comportamiento observado fue el siguiente: Pt-Ce/TiO₂ >. Ce/Pt/TiO₂ > Pt/TiO₂ ≈ Pt/Ce/TiO₂, mostrando una fuerte dependencia de la secuencia utilizada en la preparación. También para esta serie de catalizadores se observó la correlación entre actividad y capacidad de adsorción de CO. El efecto de la relación molar Ce/Pt en Pt-Ce/TiO₂ también fue evaluado variando la misma en el rango 0-15 y siendo el catalizador más activo aquel con Ce/Pt=5. Por último, los perfiles de RTP realizados tanto para las muestras preparadas con diferentes secuencias de impregnación como para aquellas con distintas relaciones molares Ce/Pt mostraron que cuando la reducción superficial de ceria se da a temperaturas más bajas y mayor es el consumo de H₂, más activo es el catalizador lo que se debería al íntimo contacto entre Pt y ceria.

La influencia de la reducibilidad del catalizador no sólo fue estudiada cuando se utiliza al platino como fase metálica. Yahiro y col. [lxxxiii] investigaron el comportamiento de catalizadores Cu(5%)-Zn(5%) soportados en cinco Al_2O_3 diferentes denominadas (ALO1, ALO2, ALO3, ALO5, ALO8), MgO, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, zeolita β y CeO_2 preparados por el método de impregnación a humedad incipiente. Empleando una mezcla reaccionante de composición 2,5% CO, 50% $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ en un rango de temperatura 150-250°C, el orden de actividad para los catalizadores Cu-Zn fue el siguiente: $\text{ALO8} > \text{ALO3} \approx \text{CeO}_2 > \text{MgO} > \text{SiO}_2\text{-MgO} \approx \text{ALO5} \approx \text{ALO2} \approx \text{ALO1} \approx \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx \text{zeolita } \beta$. El orden de actividad obtenido no se pudo correlacionar con la superficie específica de los soportes. Sin embargo, sí se observó una relación con la reducibilidad del CuO; aquellos catalizadores cuyos perfiles de RTP mostraron que la reducción del CuO ocurre a menores temperaturas fueron los más activos.

Un soporte menos convencional es el ThO_2 . Jacobs y col. [lxxxiv] evaluaron el comportamiento de Pt/ ThO_2 (160 m^2/g) y lo compararon con Pt/ CeO_2 (100 m^2/g). Mediante DRIFTS los autores verificaron que en Pt/ ThO_2 el CO reacciona con los grupos OH para generar especies formiato y confirmaron que los intermediarios se descomponen en los productos de reacción mediante experiencias por pulsos. Los resultados de actividad catalítica mostraron que Pt/ ThO_2 es levemente más activo que Pt/ CeO_2 y lo atribuyeron a la mayor densidad de grupos OH presentes debido a que Pt/ ThO_2 posee mayor superficie específica.

II.1.3.1. Óxidos mixtos

Como se mencionó previamente, los metales nobles, y específicamente el platino, son alternativas muy promisorias para el diseño de formulaciones destinadas a catalizar la reacción WGS. Sin embargo, el costo elevado de los metales preciosos es un gran desventaja

para el desarrollo de catalizadores. La preparación de catalizadores con bajos contenidos metálicos (< 1%) es imprescindible para que la implementación de los mismos sea rentable económicamente. De esta manera, resulta indispensable mejorar las características del soporte que contribuyan a mejorar la actividad y estabilidad de los catalizadores. En la bibliografía existen varios trabajos que proponen el uso de óxidos mixtos como material soporte. A continuación se realiza una síntesis de lo más importante relacionado con este tema.

Jacobs y col. estudiaron la reacción empleando catalizadores Pt/CeO₂ [38,40,84,lxxxv-lxxxix], Pt/ZrO₂ [xc,xci] y Au/CeO₂ [49] y concluyeron que el mecanismo de reacción es asociativo a través de especies formiato siendo la descomposición de los mismos la etapa limitante. En base a esto, los autores propusieron aumentar la velocidad de descomposición de las especies formiato favoreciendo la movilidad del oxígeno superficial de la ceria ya que los formiatos se encuentran unidos a la superficie de la ceria a través de sus átomos de oxígeno [xcii,xciii]. En base a esto y a resultados de experiencias de intercambio isotópico realizadas Dong y col. [xciv] que revelaron que la velocidad de difusión de oxígeno *bulk* aumenta cuando la zirconia se encuentra combinada con la ceria, los autores evaluaron catalizadores de Pt(1%) soportados en CeO₂, Ce_{0,90}Zr_{0,10}O₂, Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂, Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂ y ZrO₂ [92]. Los perfiles de RTP y las experiencias XANES demostraron que la incorporación de zirconia disminuye la temperatura de reducción superficial de la ceria. Además, los catalizadores Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ y Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂ fueron los más activos en reacción y mediante FTIR observaron que en ellos la descomposición de los formiatos en presencia de H₂O es más rápida que en Pt/CeO₂.

En otro trabajo, Boaro y col. [xcv] evaluaron catalizadores de Pt soportados en una solución sólida Ce_{0,44}Zr_{0,56}O₂ y compararon los resultados con muestras soportadas en ZrO₂. Los resultados de actividad catalítica no mostraron que el empleo de la solución sólida ceria-zirconia como soporte mejore el comportamiento del metal sobre el óxido puro ZrO₂ en

oposición a lo observado por Ricote y col. [92]. En base a sus resultados, Boaro y col. [95] manifiestan que la incorporación de ceria a la zirconia y la consecuente modificación de sus propiedades redox no influye significativamente en el comportamiento del catalizador en reacción sino que éste depende de la dispersión de las partículas metálicas.

La influencia de los óxidos mixtos en la reacción WGS no fue analizada solamente cuando se utiliza platino como fase metálica, Pradhan y col. [xcvi] prepararon Cu(10%)/CeO₂, Cu(10%)/CeO₂-ZrO₂ y Cu(10%)/CeO₂-TiO₂ por el método de coprecipitación. Los catalizadores fueron evaluados en una corriente gaseosa similar al reformado de las celdas de combustible (10% CO, 22% H₂O, 6% CO₂, 43% H₂ y 19% N₂), la muestra más activa fue Cu(10%)/CeO₂-ZrO₂. Las características de la fase metálica CuO fueron similares en todos los casos por lo que las diferencias en reacción fueron atribuidas a diferencias de interacción entre el cobre y los soportes.

II.2. RESUMEN DEL ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

Los antecedentes bibliográficos expuestos en este capítulo muestran que numerosos sistemas catalíticos han sido evaluados en la reacción de conversión de CO a baja temperatura. Los metales más estudiados han sido Cu, Pt, Pd y Au, entre otros. Los requerimientos de reducción *in situ* y la sensibilidad al aire y al agua del Cu han motivado que, en los últimos años, las investigaciones orientadas a desarrollar catalizadores más activos en la reacción WGS se realizaran empleando mayoritariamente formulaciones catalíticas basadas en metales nobles. Sin embargo, los metales preciosos no son suficientemente activos cuando están soportados en óxidos no reducibles (SiO₂, Al₂O₃, etc.). Gran cantidad de trabajos consideran al platino soportado sobre óxidos reducibles (CeO₂, ZrO₂, TiO₂, ThO₂, etc.) como una alternativa promisoriosa a pesar que se desactivan cuando son expuestos en corrientes gaseosas similares a las del reformado de las celdas de combustible. Esto último ha

motivado grandes esfuerzos tendientes a mejorar la actividad y estabilidad de este tipo de catalizadores a través de la preparación de catalizadores bimetálicos (Pt-Pd, Pt-Re, Ir-Re, Cu-Pt, etc.), el dopaje con metales alcalinos (Na, Li, Cs, K) y/o la implementación de óxidos mixtos como soportes ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, etc.). Con algunas de estas opciones se han obtenido resultados alentadores (Pt-Re/TiO_2 , $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2$) pero no determinantes.

El gran inconveniente que surge del análisis de la bibliografía relacionada con este tema es la diversidad de posturas acerca de cuáles son los factores que optimizan el comportamiento de un catalizador en la reacción *water gas shift* y cuál es el mecanismo de reacción. Algunos autores sugieren que el mecanismo de reacción es redox y soportes altamente reducibles permiten obtener catalizadores más activos debido a que éste interviene en el proceso oxidación-reducción conjuntamente con el metal. Otros investigadores sostienen que la reacción ocurre a través de la formación de intermediarios formiato (HCOO) y la generación de estas especies se vería favorecida en soportes reducibles por tener mayor densidad de grupos OH. Asimismo, también hay estudios que afirman que, en determinados tipos de soportes como TiO_2 y CeO_2 se dan interacciones metal-soporte tales que originan un nuevo tipo de sitio activo capaz de activar tanto al CO como al H_2O .

Es muy importante destacar que en los trabajos revisados las condiciones de operación y los métodos de preparación de catalizadores utilizados son muy diversos. Además, se ha observado que las propiedades de los catalizadores varían considerablemente según el tipo de precursor, contenido metálico y tratamiento de acondicionamiento empleado. Del análisis bibliográfico se determina que los factores que optimizan el comportamiento de las formulaciones catalíticas en la reacción de conversión de CO no están perfectamente establecidos.

II.3. ALCANCES DEL TRABAJO DE TESIS

En este trabajo de Tesis se emplearán catalizadores metálicos soportados preparados por el método de impregnación a humedad incipiente. Los ensayos iniciales se efectuarán empleando los metales Cu, Pt y Pd sobre distintos soportes. La selección de estos metales se realizó en base al análisis bibliográfico realizado precedentemente y a la experiencia adquirida por el grupo de trabajo en anteriores investigaciones efectuadas en relación con este tema.

Se utilizarán los siguientes soportes: SiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , óxidos mixtos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ y TiO_2 . Con el fin de determinar la actividad intrínseca de cada metal en la reacción, se usará SiO_2 como soporte. La sílice es un soporte irreducible que usualmente no modifica la actividad catalítica intrínseca del metal. A partir de los resultados obtenidos se seleccionará el metal más activo y selectivo en la conversión de CO. A continuación, se estudiará el desempeño catalítico del metal elegido cuando se encuentra soportado en óxidos reducibles, tales como CeO_2 , ZrO_2 y TiO_2 , y en óxidos mixtos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$. Tal como surge del análisis bibliográfico previo, la reducibilidad y las propiedades fisicoquímicas y texturales de este tipo de óxidos pueden afectar notoriamente la actividad metálica.

Por último, se estudiará el mecanismo de la reacción WGS sobre las formulaciones catalíticas más promisorias utilizando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS). Esta técnica permite estudiar *in situ* la evolución de las especies adsorbidas, intermediarios y productos de reacción dentro de la celda, la cual actúa como un reactor. Se espera que la información obtenida en esta etapa contribuya a determinar cuáles son las distintas vías de reacción en función de la combinación metal/soporte.

BIBLIOGRAFÍA

-
- [i] T.M. Yurieva and T.P. Minyukova, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 29 (1985) 55
[ii] T. Fujitani, M. Saito, Y. Kanai, T. Watanabe, J. Nakamura and T. Uchijima, *Chem. Lett.*, (1994) 1877.
[iii] F. Pepe, R. Polini, L. Stoppa, *Catal. Lett.* 14 (1992) 15.
[iv][0]P.W. Young, C.B. Clark, *Chem. Eng. Prog.* 69 (5) (1973) 69.
[v] M.J.L. Ginés, N. Amadeo, M. Laborde, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. A: General* 131 (1995) 283.
[vi] M. Boudart, G. Djega-Mariadassou, “Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions”, Princenton University Press (1984).
[vii] E.G.M. Kuijpers, R.B. Tjepkema, W.J.J. Van der Wal, *Appl. Catal.* 25 (1986) 139.
[viii] T. Shishido, M. Yamamoto, I. Atake, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, K. Takehira, *J. Molec. Catal. A: Chemical* 253 (2006) 270.
[ix] I. Atake, K. Nishida, D. Li, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *J. Molec. Catal. A: Chemical* 275 (2007) 130.
[x] T. Shishido, M. Yamamoto, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, K. Takehira, *Appl. Catal. A: General* 303 (2006) 62.
[xi] P. Panagiotopoulou, D. Kondarides, *Catal. Today* 112 (2005) 49.
[xii] X. Wang, R.J. Gorte, J.P. Wagner, *J. Catal.* 212 (2002) 225.
[xiii] J.M. Zalc, V. Sokolovskii, D.G. Löffler, *J. Catal.* 206 (2002) 169.
[xiv] A.F. Ghenciu, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (2002) 389.
[xv] X. Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. Farrauto, *Appl. Catal. B: Environmental* 56 (2005) 69.
[xvi] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D. Kondarides, S. Boghosian, *J. Catal.* 240 (2006) 114.
[xvii] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *J. Catal.* 225 (2004) 327.
[xviii] K.G. Azzam, I.V. Babich, K. Seshan, L. Lefferts, *Appl. Catal. A: General* 338 (2008) 66.
[xix] K.G. Azzam, I.V. Babich, K. Seshan, L. Lefferts, *J. Catal.* 251 (2007) 163.
[xx] Y.T. Kim, E.D. Park, H.C. Lee, D. Lee, K.H. Lee, *Appl. Catal. B: Environmental* 90 (2009) 45.
[xxi] X. Zhu, T. Hoang, L.L. Lobban, R.G. Mallinson, *Catal. Lett.* 129 (2009) 135.
[xxii] G.L. Haller, D.E. Resasco, *Adv. Catal.* 36 (1989) 173.
[xxiii] Y. Li, Y. Fan, H. Yang, B. Xu, L. Feng, M. Yang, Y. Chen, *Chem. Phys. Lett.* 372 (2003) 160.
[xxiv] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *J. Catal.* 260 (2008) 141.
[xxv] D. Heskett, *Surf. Sci.* 199 (1988) 67.
[xxvi] C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis*, Kluwer Academic Publishers/Plenum Press, New York, 2001.
[xxvii] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *J. Catal.* 267 (2009) 57.
[xxviii] J.D. Bracey, R. Burch, *J. Catal.* 86 (1984) 384.
[xxix] R. Burch, A.R. Flambard, *J. Catal.* 85 (1984) 16.
[xxx] X. Wang, R.J. Gorte, *Appl. Catal. A: General* 247 (2003) 157.
[xxxi] L. Bollmann, J.L. Ratts, A.M. Joshi, W.D. Williams, L. Pazmino, Y.V. Joshi, J.T. Miller, A.J. Kropf, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, *J. Catal.* 0 (2008) 1.

- [xxxii] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115 (2001) 301.
- [xxxiii] E. Seker, E. Gulari, R.H. Hammerle, C. Lambert, J. Leerat, S. Osuwan, *Appl. Catal. A* 226 (2002) 183.
- [xxxiv] B.S. Uphade, Y. Yamada, T. Akita, T. Nakamura, M. Haruta, *Appl. Catal. A* 215 (2001) 37.
- [xxxv] R.J.H. Grisel, P.J. Kooyman, B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 191 (2000) 430.
- [xxxvi] Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B* 56 (2005) 57.
- [xxxvii] W. Deng, J. De Jesus, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 126.
- [xxxviii] G. Jacobs, S. Ricote, U.M. Graham, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Catal. Today* 106 (2005) 259.
- [xxxix] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today* 72 (2002) 51.
- [xl] G. Jacobs, E. Chenu, P.M. Patterson, L. Williams, D.E. Sparks, G. Thomas, B.H. Davis, *Appl. Catal. A* 258 (2004) 203.
- [xli] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, *Appl. Catal. B* 49 (2004) 73.
- [xlii] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115 (2001) 301.
- [xliii] Q. Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Chem Eng. J.* 93 (2003) 41.
- [xliv] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, D. Andreeva, *Appl. Catal. A* 252 (2003) 385.
- [xlv] D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M.V. Abrashev, *Appl. Catal. A* 302 (2006) 127.
- [xlvi] Hua, K. Wei, Q. Zheng, X. Lin, *Appl. Catal. A* 259 (2004) 121.
- [xlvii] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, V. Idakiev, *Catal. Today* 75 (2002) 169.
- [xlviii] V. Idakiev, T. Tabakova, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *Appl. Catal. A: General* 270 (2004) 135.
- [xlix] G. Jacobs, S. Ricote, P.M. Patterson, U.M. Graham, A. Dozier, S. Khalid, E. Rhodus, B.H. Davis, *Appl. Catal. A* 292 (2005) 229.
- [l] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, *Appl. Catal. A: General* 298 (2006) 127.
- [li] T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreeva, I. Mitov, *Appl. Catal. A: General* 202 (2000) 91.
- [lii] V. Ponc, *Appl. Catal. A: General* 222 (2001) 31.
- [liii] Y. Sekine, H. Takamatsu, S. Aramaki, K. Ichishima, M. Takada, M. Matsukada, E. Kikuchi, *Appl. Catal. A: General* 352 (2009) 214.
- [liv] K.G. Azzam, I.V. Babich, K. Seshan, L. Leffers, *Appl. Catal. B: Environmental* 80 (2008) 129.
- [lv] Y. Sato, K. Terada, Y. Soma, T. Miyao, S. Naito, *Catal. Comm.* 7 (2006) 91.
- [lvi] H. Iida, A. Igarashi, *Appl. Catal. A: General* 303 (2006) 48.
- [lvii] Y. Sato, K. Terada, S. Hasegawa, T. Miyao, S. Naito, *Appl. Catal. A: General* 296 (2005) 80.
- [lviii] H. Iida, A. Igarashi, *Appl. Catal. A: General* 303 (2006) 192.
- [lix] Y. Sato, Y. Soma, T. Miyao, S. Naito, *Appl. Catal. A: General* 304 (2006) 78.
- [lx] F. Huber, J. Walmsley, H. Venvik, A. Holmen, *Appl. Catal. A: General* 349 (2008) 46.

- [lxi] W.C. Conner, J.I. Falconer, *Chem. Rev.* 95 (1995) 759.
- [lxii] M.H. Kim, J.R. Ebner, R.M. Friedman, M.A. Vannice, *J. Catal.* 208 (2002) 381.
- [lxiii] M.A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* 46 (2002) 1.
- [lxiv] J.R. Rostrup-Nielsen, Editores: J.R. Anderson, M. Boudart, *Catalysis, Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlín, Vol.5 (1984) 1.
- [lxv] Tanakabe, K. Aika, K. Seshan, L. Lefferts, *J. Catal.* 227 (2004) 101.
- [lxvi] M.A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* 46 (2002) 1.
- [lxvii] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, *Appl. Catal. B* 15 (1998) 107.
- [lxviii] A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, R. Zanella, G. Díaz, J.M. Saniger, *J. Molec. Catálisis A: Chemical* 278 (2007) 200.
- [lxix] H. Cordatos, D. Ford, R.J. Gorte, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 18128.
- [lxx] E.S. Putna, B. Sherek, R.J. Gorte, *Appl. Catal. B* 17 (1998) 101.
- [lxxi] P.D.L. Mercera, J.C.V. Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.H.R. Ross, *Appl. Catal.* 78 (1991) 363.
- [lxxii] J.C. Duchet, M.J. Tilliette, D. Cornet, *Catal. Today* 11 (1991) 507.
- [lxxiii] K.-H. Jacob, E. Knözinger, S. Benfer, *J. Mater. Chem.* 3 (1993) 651.
- [lxxiv] W. Hertl, *Langmuir* 5 (1989) 96.
- [lxxv] K. Pokrovski, K.T. Jung, A.T. Bell, *Langmuir* 17 (2001) 4297.
- [lxxvi] Y. Zhao, W. Li, M. Zhang, K. Tao, *Catal. Commun.* 3 (2002) 239.
- [lxxvii] G. Águila, S. Guerrero, P. Araya, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2550.
- [lxxviii] J. Li, J. Chen, W. Song, J. Liu, W. Shen, *Appl. Catal. A: General* 334 (2008) 321.
- [lxxix] E. Chenu, G. Jacobs, A.C. Crawford, R.A. Keogh, P.M. Patterson, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. B: Environmental* 59 (2005) 45.
- [lxxx] P.O.Graf, D.J.M. de Vlieger, B.L. Mojet, L. Lefferts, *J. Catal.* 262 (2009) 181.
- [lxxxi] Y.T. Kim, E.D. Park, H.C. Lee, D. Lee, K.H. Lee, *Appl. Catal. B: Environmental* 90 (2009) 45.
- [lxxxii] T. Takeguchi, S. Manabe, R. Kikuchi, K. Eguchi, T. Kanazawa, S. Matsumoto, W. Ueda, *Appl. Catal. A: General* 293 (2005) 91.
- [lxxxiii] H. Yahiro, K. Murawaki, K. Saiki, T. Yamamoto, H. Yamaura, *Catal. Today* 126 (2007) 436.
- [lxxxiv] G. Jacobs, A. Crawford, L. Williams, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 267 (2004) 27.
- [lxxxv] G. Jacobs, L.M. Williams, U.M. Graham, B.H. Davis, *J Phys. Chem. B* 107 (2003) 10398.
- [lxxxvi] G. Jacobs, L. Williams, U.M. Graham, G.A. Thomas, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 252 (2003) 107.
- [lxxxvii] G. Jacobs, S. Khalid, P.M. Patterson, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 268 (2004) 255.
- [lxxxviii] G. Jacobs, P.M. Patterson, U.M. Graham, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 269 (2004) 63.
- [lxxxix] G. Jacobs, P.M. Patterson, U.M. Graham, A.C. Crawford, B.H. Davis, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 1265.
- [xc] J.M. Pigos, C.J. Brooks, G. Jacobs, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 319 (2007) 47.
- [xci] J.M. Pigos, C.J. Brooks, G. Jacobs, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 328 (2007) 14.

-
- [xcii] S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 303 (2006) 35.
- [xciii] G. Jacobs, B.H. Davis, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 3522.
- [xciv] F. Dong, A. Suda, T. Tanabe, Y. Nagai, H. Sobukawa, H. Shinjoh, *Catal. Today* 90 (2004) 223.
- [xcv] M. Boaro, M. Vicario, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Appl. Catal. B: Environmental* 88 (2009) 272.
- [xcvi] S. Pradhan, A.S. Reddy, R.N. Devi, S. Chilukuri, *Catal. Today* 141 (2009) 72.

CAPÍTULO III

**SECCIÓN
EXPERIMENTAL**

Capítulo III. SECCIÓN EXPERIMENTAL

	Página
III.1. REACTIVOS UTILIZADOS	III.3
III.1.1. Gases	III.3
III.1.2. Solventes	III.3
III.1.3. Precursores metálicos	III.3
III.1.4. Soportes comerciales	III.4
III.1.5. Reactivos empleados	III.4
III.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	III.4
III.2.1. Método de impregnación a humedad incipiente	III.4
<i>III.2.1.1. Acondicionamiento de los soportes</i>	III.5
III.2.2. Preparación de catalizadores metálicos soportados	III.5
III.2.3. Tratamientos térmicos	III.6
<i>III.2.3.1. Descripción del equipo de tratamientos térmicos</i>	III.7
<i>III.2.3.2. Procedimiento y condiciones experimentales</i>	III.8
III.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	III.10
III.3.1. Composición química	III.10
III.3.2. Determinación de propiedades estructurales	III.11
<i>III.3.2.1. Fundamentos del método BET</i>	III.11
<i>III.3.2.2. Procedimiento y condiciones experimentales</i>	III.12
III.3.3. Estructura cristalina por DRX	III.14
<i>III.3.3.1. Fundamentos de la técnica de Difracción de Rayos X</i>	III.14
<i>III.3.3.2. Procedimiento y condiciones experimentales</i>	III.15
III.3.4. Quimisorción selectiva de gases (QSG)	III.17
<i>III.3.4.1. Quimisorción de H₂ en catalizadores de Pt</i>	III.19
<i>III.3.4.2. Quimisorción de CO en catalizadores de Pd</i>	III.25
<i>III.3.4.3. Titulación con N₂O en catalizadores de Cu</i>	III.25
III.3.5. Reducción a temperatura programada (RTP)	III.33
<i>III.3.5.1. Fundamentos de la técnica</i>	III.33
<i>III.3.5.2. Descripción experimental del método</i>	III.33
III.3.6. Caracterización de la acidez	III.34
<i>III.3.6.1. Desorción de amoníaco a temperatura programada (DTP-NH₃)</i>	III.34
<i>III.3.6.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de piridina adsorbida (FTIR-Pir)</i>	III.37
III.3.7. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS)	III.39
<i>III.3.7.1. Fundamentos de la técnica</i>	III.39
<i>III.3.7.2. Descripción experimental de la técnica</i>	III.40
III.3.8. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial	III.43
<i>III.3.8.1. Fundamentos de la técnica</i>	III.43
<i>III.3.8.2. Descripción experimental del método</i>	III.44
III.4. ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	III.45
III.4.1. Descripción del equipo con recirculación (ER)	III.45
<i>III.4.1.1. Descripción de los ensayos realizados en el ER</i>	III.47

III.4.2. Descripción del equipo de reacción de flujo continuo (EFC)	III.50
<i>III.4.2.1. Descripción de los ensayos de reacción en EFC</i>	III.53
BIBLIOGRAFÍA	III.57

III.1. REACTIVOS Y DROGAS UTILIZADAS

III.1.1. Gases

- Argón (Ar), pureza 4.8, marca AGA.
- Aire, calidad industrial, marca AGA.
- CO, 99,3% de pureza, marca Matheson.
- CO/N₂, concentración de CO (5% ± 0.1%), marca Indura.
- Helio (He), pureza 5.0, marca AGA.
- Hidrógeno (H₂), pureza 4.5, marca AGA.
- Mezcla H₂/Argón, concentración de H₂ (5% ± 0.1%), marca AGA.
- Nitrógeno (N₂), pureza 4.8, marca AGA.

III.1.2. Solventes

- Alcohol isopropílico: Anedra, reactivo analítico (99,5%, cumple normas ACS).
- Agua: con excepción de alguna aclaración, toda vez que se mencione su uso, se trata de agua desionizada y destilada.

III.1.3. Precursores metálicos

- Nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂·6H₂O), reactivo analítico (98%), marca Anedra.
- Nitrato de paladio hidratado (Pd(NO₃)₂·H₂O), reactivo analítico (98%), marca Aldrich.
- Nitrato de tetraaminplatino (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂), reactivo analítico (99,99%), marca Aldrich.

III.1.4. Soportes comerciales

- Titania (TiO₂), P-25, marca Degussa.
- Titania (TiO₂), Hombifine N.
- Ceria (CeO₂), marca Rhodia.
- Sílice (SiO₂), Grado 62 150 A, mesh 60-200 (99,7%), marca Davison.

III.1.5. Reactivos empleados

- Hidróxido de amonio, comercial, 28%, marca Cicarelli.
- Propóxido de zirconio, pro-análisis, solución al 70% en propanol, marca Aldrich.
- Nitrato de cerio hexahidrato, pro-análisis, marca Aldrich.

III.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

III.2.1. Método de impregnación a humedad incipiente

Los catalizadores de metales soportados empleados en este trabajo de Tesis fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente [1]. Este método consiste en agregar, sobre una determinada masa del soporte, un volumen de solución del precursor cuya concentración permita obtener la carga metálica deseada en el catalizador. El agregado se realiza lentamente, a temperatura ambiente y con agitación del sólido húmedo. El volumen total de solución empleado en la impregnación corresponde al volumen de mojado y es característico de cada soporte. La determinación del volumen de mojado se realiza agregando agua destilada gota a gota sobre el soporte sin que quede líquido sobrenadante y se expresa en mL/g sólido. Después de efectuada la impregnación, se deja reposar a temperatura ambiente

(25°C) y luego se seca en estufa a 85°C durante 12-14 h. Posteriormente, se continúa con los tratamientos térmicos necesarios para obtener la forma activa del catalizador.

III.2.1.1. Acondicionamiento de los soportes

Previo a la impregnación con los precursores metálicos, los soportes fueron estabilizados térmicamente. Para ello, se calcinaron en flujo de aire (60 mL/min) de acuerdo al protocolo que se presenta en la *Tabla III.1*. La misma indica la temperatura a la que fue calcinado cada soporte, la velocidad de calentamiento y el tiempo durante el cual se mantuvo isotérmico a dicha temperatura.

Soporte	Temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Tiempo (h)
SiO ₂	500	5	4
ZrO ₂	600	5	4
CeO ₂	600	5	4
TiO ₂	500	5	3

III.2.2. Preparación de catalizadores metálicos soportados

Una vez acondicionados los soportes, se determinaron los respectivos volúmenes de mojado para cada uno de ellos. A continuación, se calculó la concentración de metal que debe tener la solución de impregnación para lograr una determinada carga metálica final en el catalizador. Es importante destacar, que se parte de soluciones concentradas de los precursores metálicos y, por dilución de las mismas, se obtuvieron los volúmenes de mojado con la correspondiente concentración para la preparación de cada catalizador. Las soluciones concentradas disponibles son:

- Solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Concentración: 2,15M.
- Solución de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. Concentración: 4,2 g Pt/L solución.
- Solución de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Concentración: 1,46 mg Pd/ mL solución

En base a los cálculos, se prepararon los volúmenes de solución necesarios y se agregaron gota a gota sobre el soporte tratando de mojar todo el sólido. Se dejó en reposo a temperatura ambiente por 2 horas y luego se secó en estufa a 80°C. En la *Tabla III.2* se presenta el contenido teórico de metal (% Metal teórico) de cada una de las muestras y los volúmenes de las soluciones de los precursores metálicos (V_{SP}) empleados en cada preparación.

Soporte	Masa de soporte (g)	V_{SP} (mL)	%Metal teórico
SiO ₂	10	7,3	10 % Cu
	10	20,5	0,3 % Pd
	10	9,5	0,4 % Pt
ZrO ₂	5,50	4	10 % Cu
	1	2	0,3 % Pd
	4,66	4,4	0,4 % Pt
CeO ₂	2,6	3,5	10 % Cu
	2,53	4,8	0,3 % Pd
	7,6	7,3	0,4 % Pt
TiO ₂	1,42	1,9	10 % Cu
	1,08	2,2	0,3 % Pd
	5	6	0,5 % Pt

III.2.3. Tratamientos térmicos

Terminada la etapa de impregnación y secado, los catalizadores preparados deben ser tratados térmicamente para descomponer el precursor depositado sobre el soporte. El óxido resultante debe ser reducido para obtener la/las fases metálicas que son las que presentan

propiedades catalíticas en la reacción en estudio. La descomposición térmica de los precursores soportados se realizó en atmósfera de aire y la reducción posterior, en hidrógeno.

III.2.3.1. Descripción del equipo de tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos fueron llevados a cabo en el equipo presentado en el *Figura III.1*. Consta de dos líneas de tratamiento en las que se pueden realizar diferentes protocolos de trabajo. Cada línea dispone de un reactor de cuarzo y un horno de calentamiento con controlador PID de temperatura que permite realizar diferentes programas de rampas y mesetas de temperatura según el tratamiento a realizar: calcinación o reducción. Cada línea tiene también sus respectivas llaves de corte y rotámetros de manera de poder elegir y regular el flujo de gas que pasa por el lecho de catalizador. El efluente de salida del reactor es enviado a un sistema de venteo.

Las tres líneas de gases de entrada tienen el correspondiente sistema de purificación para retener agua y/u O₂ dependiendo del gas a tratar. El sistema de purificación consta de cartuchos cargados con un tamiz molecular de zeolita tipo 3A, y un cartucho de manganeso para la línea de nitrógeno y uno de Pd/C para la línea de hidrógeno. Como se puede observar en el *Figura III.1* las líneas de gases también disponen de conexiones a la línea de vacío para regenerar los tamices moleculares (350 °C, 1.10⁻³ torr), e interconexiones con la línea de hidrógeno de manera de regenerar el Pd/C y el manganeso que una vez agotado se convierte en el óxido respectivo.

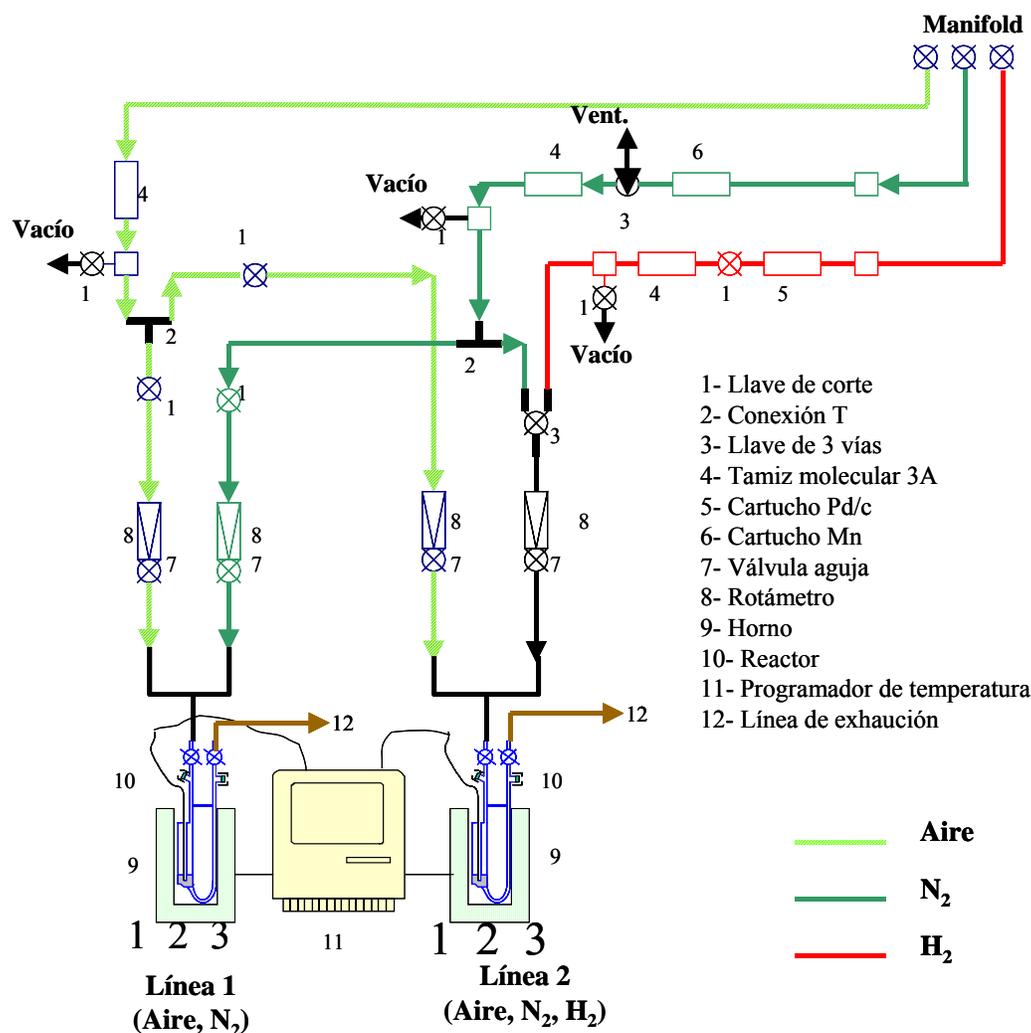


Figura III.1. Equipo de tratamientos térmicos.

III.2.3.2. Procedimiento y condiciones experimentales

El procedimiento de trabajo consistió en cargar el catalizador impregnado y secado en un reactor de cuarzo que se colocó en el horno del equipo de tratamientos térmicos. La operación de las llaves respectivas permitió seleccionar el gas a utilizar en el tratamiento y realizar alguno de los siguientes tratamientos, o los dos según el catalizador:

Calcinación

Los catalizadores impregnados fueron sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera oxidante. La finalidad de este tratamiento es la descomposición del precursor depositado sobre el soporte, para obtener el óxido metálico correspondiente. Los catalizadores fueron calcinados en flujo pasante de aire (60 mL/min) y un programa de calentamiento según el soporte.

Reducción

Este tratamiento se realizó solamente con los catalizadores de metales nobles (Pt y Pd) ya que, a diferencia del Cu, la fase metálica es más estable y resiste la oxidación ambiental. Aún así, todos los catalizadores probados en actividad catalítica fueron activados *in situ*, es decir, la reducción de los mismos se efectuó en el equipo de actividad catalítica antes de comenzar la reacción.

En la *Tabla III.3* se detallan los tratamientos térmicos realizados a los catalizadores de Cu, Pd y Pt, independientemente del soporte empleado.

Tabla III.3. Tratamientos térmicos efectuados a los catalizadores metálicos soportados

Metal	Calcinación	Reducción
Cu	N ₂ (60 mL.min ⁻¹) T _{amb} / 2°C/min / 500°C (4 horas)	H ₂ (60mL.min ⁻¹) T _{amb} / 2°C/min / 250°C (2 horas)
Pd	Aire (60 mL.min ⁻¹) T _{amb} / 2°C/min / 400°C (4 horas)	H ₂ (60mL.min ⁻¹) T _{amb} / 2°C/min / 400°C (2 horas)
Pt	Aire (60 mL.min ⁻¹) T _{amb} / 2°C/min / 400°C (4 horas)	H ₂ (60mL.min ⁻¹) T _{amb} / 2°C/min / 400°C (2 horas)

III.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La caracterización de los precursores catalíticos y catalizadores preparados y utilizados se llevó a cabo mediante el empleo de distintas técnicas de caracterización fisicoquímicas y espectroscópicas.

III.3.1. Composición química

La composición química de los catalizadores soportados en SiO₂ se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica (EAA), utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer 3110. Para poder realizar dicha determinación, el sólido a ser analizado debe encontrarse disuelto, por lo que las muestras fueron digeridas por ebullición en solución de 30%v/v HCl hasta disolución total.

Las soluciones obtenidas por digestión de las muestras para determinación de carga metálica fueron analizadas por EAA empleando para ello las lámparas correspondientes para Cu, Pt y Pd. La cuantificación se efectuó por el método curva de calibrado externa. El contenido de metal, para un enrase del digerido en 50 mL, se calculó utilizando la siguiente expresión:

$$\text{Carga metálica (\% P/P)} = \frac{c \cdot \text{PM} \cdot 5 \cdot f}{W} \quad (\text{Ec. III.1})$$

Siendo:

c: Concentración determinada con el espectrómetro (mol/L).

PM: Peso atómico del metal (g/mol).

W: Masa de la muestra digerida (g).

F: Factor de dilución del digerido (si lo hubiera).

Para los catalizadores soportados en CeO₂, ZrO₂ y TiO₂ no se realizó la determinación de la carga metálica por EAA al comprobarse que la técnica de preparación era confiable, esto es, la carga teórica y la real coincidieron en las muestras soportadas en SiO₂.

III.3.2. Determinación de propiedades texturales: superficie específica y distribución de tamaño de poro por adsorción física de N₂

III.3.2.1. Fundamentos del método BET

El método BET (Brunauer, Emmet y Teller) [2] es el método más empleado para determinar superficie específica (S_g) a partir de una isoterma de adsorción física de un gas inerte, usualmente N₂, sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas (-196 °C en el caso del N₂).

El cálculo de S_g se basa en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Se emplea la representación gráfica de la isoterma BET en su forma linealizada cuya expresión matemática adopta la forma presentada en la *Ecuación III.2*.

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left[\frac{C - 1}{V_m \cdot C} \right] \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. III.2})$$

Donde:

V: volumen de gas adsorbido a una presión P del adsorbato expresado en condiciones estándar de temperatura y presión (0 °C y 101.2 KPa) (mL NTP).

P₀: presión de saturación del N₂ a -196 °C (KPa).

V_m: volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre el sólido expresado en condiciones estándar de temperatura y presión (mL NTP) .

P/P₀: presión relativa del adsorbato.

C: constante relacionada con la energía de adsorción neta.

III.3.2.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Se determinó la superficie específica por el método BET y la distribución de tamaños de poro y tamaño promedio de poro por el método BJH (Barrett, Joyner, Halenda) [3]. Esta determinación se realizó para todos los soportes utilizados y algunos de los catalizadores preparados. Las experiencias se realizaron sobre las muestras ya calcinadas en un sortómetro Quantachrome Autosorb I.

Primero las muestras, previamente pesadas, se cargaron en un reactor y fueron desgasadas a 200 °C en vacío. A continuación, y en el mismo reactor se determinaron las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C mediante un método volumétrico. Para ello se introdujeron sucesivas cantidades de N₂ a presiones crecientes en el reactor que contiene la muestra a la T del N₂ líquido (-196°C). Se dejaron transcurrir 30 segundos, aproximadamente, para permitir que se establezca el equilibrio de adsorción en cada punto, y poder medir el volumen de gas adsorbido en función de la presión del gas. De esta forma se obtuvieron los valores de V y P que permitieron construir la isoterma de adsorción característica de cada muestra. Aplicando la ecuación de BET en su forma linealizada, *Ecuación III.2*, se determina la superficie específica del sólido, se calcula la distribución de tamaño de poros (DTP), así como el diámetro de poro promedio.

Para determinar el volumen de gas correspondiente a la monocapa (V_m) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones relativas de adsorbato comprendido entre 0,05 – 0,3. Representando $\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)}$ frente a $\frac{P}{P_0}$ y teniendo en cuenta la *Ecuación III.2* se obtiene una relación lineal cuya pendiente es α y la ordenada al origen es β , donde:

$$\alpha = \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \quad (\text{Ec. III.3})$$

$$\beta = \frac{1}{V_m \cdot C} \quad (\text{Ec. III.4})$$

A partir de estos dos valores se determina directamente V_m de acuerdo a la *Ecuación III.5*.

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (\text{Ec. III.5})$$

Una vez determinado V_m se puede calcular el valor de C y más importante aún, es el valor que define la superficie específica del sólido. La relación es sencilla y se presenta en la *Ecuación III.6*.

$$S_g = \frac{V_m \cdot N_0 \cdot \sigma}{v_m \cdot W} \quad (\text{Ec. III.6})$$

Donde:

S_g : superficie específica del sólido (m^2/g).

V_m : volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre el sólido expresado en condiciones normales de temperatura y presión (mL NTP).

v_m : volumen molar del gas ideal (mL/mol).

N_0 : número de Avogadro (moléculas/mol).

W : masa de sólido (g).

σ : sección transversal ocupada por una molécula de N_2 adsorbida = $1,62 \cdot 10^{-19} (\text{m}^2)$.

Sustituyendo los valores de N_0 , v_m y σ en la ecuación se obtiene finalmente la *Ecuación III.7* que permite determinar la superficie específica por el método BET.

$$S_g = \frac{4,36 \cdot V_m}{W} \quad (\text{Ec. III.7})$$

Esta técnica de caracterización se utilizó para verificar si el método de preparación afecta las propiedades texturales características del soporte elegido. Es decir, se comprobó

que luego de la impregnación y de las calcinaciones respectivas, los catalizadores mantuvieran los valores de superficie específica, de tamaño promedio de poro y la forma de la distribución de tamaños de poro característicos del soporte.

III.3.3. Estructura cristalina por DRX

La técnica de difracción de rayos X se utiliza para identificar y caracterizar las estructuras cristalinas de los sólidos brindando información sobre el ordenamiento y el espaciado de los átomos que forman la red cristalina.

III.3.3.1. Fundamentos de la técnica de Difracción de Rayos X

El fundamento del método de difracción de rayos X radica en que un cristal es una distribución regular, repetitiva y ordenada de átomos, iones o moléculas que lo constituyen y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X. Debido a esto, el cristal, de acuerdo a las leyes de la óptica, puede producir fenómenos de difracción de la radiación de una forma característica y única, propia del material cristalino.

La intensidad de los haces difractados depende del tipo de átomo contenido en el cristal y de su localización en la celda reticular unitaria, mientras que el ángulo al que se produce el fenómeno de difracción depende únicamente de la forma de la unidad repetitiva del cristal y de la longitud de onda del haz. Por último, la potencia dispersora de un átomo depende del número de electrones que posee.

Considerando todas estas características del fenómeno de difracción, no existen dos sustancias que tengan patrones de difracción idénticos cuando se tiene en cuenta la ubicación y la intensidad de todas las líneas de difracción [4].

Los átomos localizados exactamente sobre los planos de un cristal contribuyen a la intensidad del haz difractado y los que están dispuestos exactamente en la parte media entre los planos ejercen una interferencia destructiva máxima, mientras que los átomos localizados en posiciones intermedias pueden interferir constructiva o destructivamente. Entonces, durante el fenómeno de difracción los rayos dispersados que no están en fase dan lugar a la interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a la interferencia constructiva. Cuando la interferencia es constructiva se cumple la Ley de Bragg dada [5,6], por la *Ecuación III.8*.

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen} \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Ec. III.8})$$

Donde:

θ : ángulo de difracción (grados).

d_{hkl} : distancia entre los planos cristalinos de índices de Miller (h,k,l) (Å) .

λ : longitud de onda de los rayos X utilizados (Å).

n : número entero que representa el orden de reflexión.

La técnica de DRX se basa en hacer incidir un haz de rayos X de longitud de onda fija sobre una muestra plana del sólido mientras se va modificando progresivamente, “barriendo”, el ángulo de incidencia θ .

III.3.3.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Las experiencias de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de rayos X Shimadzu XD-D1 en la configuración Bragg-Brentano en el formato $\theta:2\theta$. La radiación

utilizada correspondió al CuK_α y se utilizó un filtro de Ni, lográndose una longitud de onda característica $\lambda_{\text{CuK}_\alpha} = 1,5405 \text{ (Å)}$. El equipo tiene acoplado un sistema computarizado propio que adquiere los datos y permite obtener el espectro de difracción así como un informe con los parámetros más importantes: posición, intensidad relativa y ancho medio de las líneas de difracción de rayos X.

El espectro se obtuvo en el modo continuo con ángulos de barrido en el rango de 2θ de 10 a 90 grados con una velocidad de barrido de 2 grados/min.

Los espectros de difracción obtenidos permitieron identificar las fases cristalinas presentes, determinar la estructura cristalina de las mismas y estimar un tamaño de partícula promedio.

Estimación del tamaño promedio de cristal

El ancho de los picos de difracción depende de lo perfecto que es el cristal y de su tamaño. A medida que crece el tamaño medio de los cristales disminuye la extensión angular del pico haciéndose más agudos. La determinación del tamaño medio del cristal se hace a partir del difractograma mediante la ecuación de Debye-Scherrer. Esta relaciona el ancho medio de un pico de difracción (FWHM) con el número de planos apilados correspondientes a esa orientación, entonces el tamaño del cristal se estima multiplicando la distancia interplanar, d , por el número de planos apilados en esa dirección. Bajo estas consideraciones se deduce la ecuación de Debye-Scherrer (*Ecuación III.9*).

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{Ec. III.9})$$

Donde:

L: tamaño promedio del cristal (Å).

K : factor de forma del cristal, vale entre 0,7-1,7.

θ : ángulo de difracción del pico de referencia (grados).

β : ancho del pico de referencia a la altura media (FWHM) (rad).

λ : longitud de onda de los rayos X utilizados (Å).

III.3.4. Quimisorción selectiva de gases (QSG)

La quimisorción selectiva de gases es un método sencillo que brinda información acerca de la dispersión del metal M soportado. La dispersión metálica (D_M) se define como:

$$D_M = \frac{n_M^S}{n_M^T} \quad (\text{Ec.III.10})$$

donde n_M^S es el número de átomos de metal M en la superficie y n_M^T es el número total de átomos de metal M.

La técnica consiste en determinar la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa quimisorbida sobre el metal. Esta quimisorción es selectiva porque el gas empleado se une químicamente solo a los átomos metálicos superficiales. En esto se diferencia del método BET en que el gas se adsorbe débilmente y en forma no selectiva sobre toda la superficie expuesta, metal y soporte.

Los resultados obtenidos con la técnica de quimisorción dependen del conocimiento de las condiciones experimentales bajo las cuales los gases se adsorben sobre los metales y su correspondiente estequiometría. La estequiometría de adsorción se determina midiendo la adsorción de un determinado gas sobre un metal puro de área superficial conocida. Se observa comúnmente que la relación adsorbato/metal es cercana a la unidad para catalizadores en los que el tamaño promedio de las partículas es cercano a 10 Å o menor, en cuyo caso, la gran mayoría de los átomos metálicos se encuentran en la superficie.

Los gases más comúnmente usados en quimisorción son H_2 , O_2 y CO , los dos primeros se quimisorben disociativamente sobre la mayoría de los metales [7-9].

Los métodos de quimisorción empleados en esta Tesis son:

i) *Método volumétrico estático*: La quimisorción volumétrica estática consiste en determinar el número de moles adsorbido por la muestra haciendo un balance de masa entre el número total de moles introducidos en el sistema y el número de moles residuales cuando se ha alcanzado el equilibrio. Esta operación se realiza para varias presiones con el fin de obtener una isoterma de adsorción. Los volúmenes de gas adsorbido se determinan a partir del cambio de presión sufrido por el mismo. La dispersión metálica de los catalizadores se obtuvo por el método de la doble isoterma [9] que consiste en determinar el hidrógeno total adsorbido mediante la isoterma total y el hidrógeno reversible mediante la isoterma reversible. El método volumétrico estático tiene la ventaja de contar con una elevada precisión y flexibilidad y la posibilidad de determinar dispersiones metálicas en catalizadores con bajo contenido de metal. Por otro lado, su principal desventaja es la lentitud de la medición, debido a que la fase gas y el catalizador deben alcanzar el equilibrio en cada punto de medida para obtener resultados representativos y confiables.

ii) *Método de quimisorción por pulsos*: En este método, sobre una muestra reducida y limpia se hace pasar una corriente de gas inerte, en la cual se inyectan pulsos de una cantidad conocida del gas a adsorber. La cantidad del gas que sale del reactor es detectada por un detector de conductividad térmica o un espectrómetro de masas. Si existe adsorción total del gas sobre la superficie, se observará que en los primeros pulsos se consume todo el gas inyectado y no se obtiene ninguna señal de salida. A medida que la superficie catalítica se va saturando, los pulsos que se registran a la salida son más grandes debido a que la adsorción del gas en el catalizador va disminuyendo. Posteriormente, la cantidad de gas adsorbida por el

catalizador permanece en un valor constante. Este método tiene la ventaja de ser rápido y de fácil automatización.

III.3.4.1. Quimisorción de H₂ en catalizadores de Pt

La quimisorción de H₂ se efectuó mediante el método volumétrico estático para los catalizadores de Pt soportados en SiO₂, ZrO₂ y TiO₂. Para la muestra Pt/CeO₂, la determinación se realizó mediante pulsos en un equipo que permite operar a temperaturas subambientales. La dispersión metálica de los catalizadores cuyos soportes poseen Ce debe realizarse a temperaturas subambientales para minimizar la migración de especies H en el soporte. Si la determinación se efectuara a temperatura ambiente la difusión de las especies H generadas por la disociación de H₂ en el Pt provocaría un consumo adicional de H₂ y, en consecuencia, el valor de dispersión tendría un error por exceso[10].

III.3.4.1.a. Descripción experimental de la quimisorción de H₂ por volumetría estática

La determinación del volumen de hidrógeno quimisorbido por mol de metal se realizó en un equipo como el esquematizado en el *Figura III.2*. El volumen quimisorbido se determinó utilizando el modelo de adsorción de Langmuir. En el esquema de la *Figura III.2*, la sección (13) tiene un volumen conocido, al igual que el reactor que contiene la muestra. Ambos volúmenes fueron calibrados con helio. En particular, el volumen muerto del reactor se midió en cada experimento con la muestra a analizar. El sistema permite realizar la reducción *in situ* con hidrógeno cuyo caudal es 80 mL/min (12)

Finalizado el pretratamiento, se cerró la llave a la salida del reactor (11) y se conectó el reactor al equipo volumétrico mediante una llave de tres vías (10). El sistema se evacuó

mediante una bomba mecánica acoplada a una bomba difusora de aceite (Varian). El vacío inicial alcanzado en todos los casos fue de alrededor de $5 \cdot 10^{-5}$ mmHg, medido con un sistema dual de sensores Pirani de termocupla (vacío primario) y lámpara de ionización (alto vacío, marca MKS). Las mediciones de volumen de gas quimisorbido en función de la presión fueron realizadas a temperatura ambiente. Se tomaron cinco puntos para cada isoterma, a presiones entre 5 y 100 mmHg. La primera isoterma, correspondiente al hidrógeno total adsorbido, se construyó admitiendo en la sección de volumen muerto conocido una presión de hidrógeno conocida. Luego se conectó la sección (13) al reactor con la muestra pretratada, y se midió la presión alcanzada utilizando sensor Baratron. Cuando la lectura se estabilizó (luego de aproximadamente 15 minutos), se registró la presión de equilibrio. El volumen total de hidrógeno quimisorbido en este punto, se calculó mediante la *Ecuación III.11*:

$$V_1^T = \left[P_1 V_S - P_2 (V_S + V_R) \cdot \frac{298}{T \cdot P} \right] \quad (\text{Ec. III.11})$$

Donde:

V_1^T : Volumen total de hidrógeno quimisorbido en el punto 1 de la isoterma (mL).

P_1 : Presión de hidrógeno admitida en la sección (13)(atm).

P_2 : Presión alcanzada por el sistema luego de la expansión al reactor (atm).

V_S : Volumen de la sección (13) (mL).

V_R : Volumen muerto del reactor (mL).

T: Temperatura ambiente (K).

P: Presión en condiciones normales (1 atm).

Luego de medida la presión final (P_2), se cerró la válvula entre la sección (13) y el reactor. A continuación, se admite H_2 que corresponde a la P_1 del segundo punto de la isoterma. La nueva cantidad de hidrógeno incorporada al sistema fue calculada considerando la cantidad de hidrógeno remanente del punto anterior. Los siguientes puntos de la isoterma se midieron de la misma manera, considerando siempre el remanente de hidrógeno del punto anterior. Así, la ecuación para la medición de los restantes puntos de la isoterma resulta:

$$V_i^T = \left[(P_i - P_{i-1}) V_S - P_i^* (V_S + V_R) + P_{i-1}^* V_R \right] \cdot \frac{298}{T \cdot P} \quad (\text{Ec. III.12})$$

Donde ahora:

V_i^T : Volumen total de hidrógeno adsorbido en el punto i (mL).

P_i : Presión de hidrógeno admitida en la sección (13) para el punto i (atm).

P_{i-1}^* : Presión final del punto $i-1$ (atm).

P : Presión en condiciones normales (1 atm).

P_i^* : Presión alcanzada en el punto i luego de la expansión del H_2 al reactor (atm).

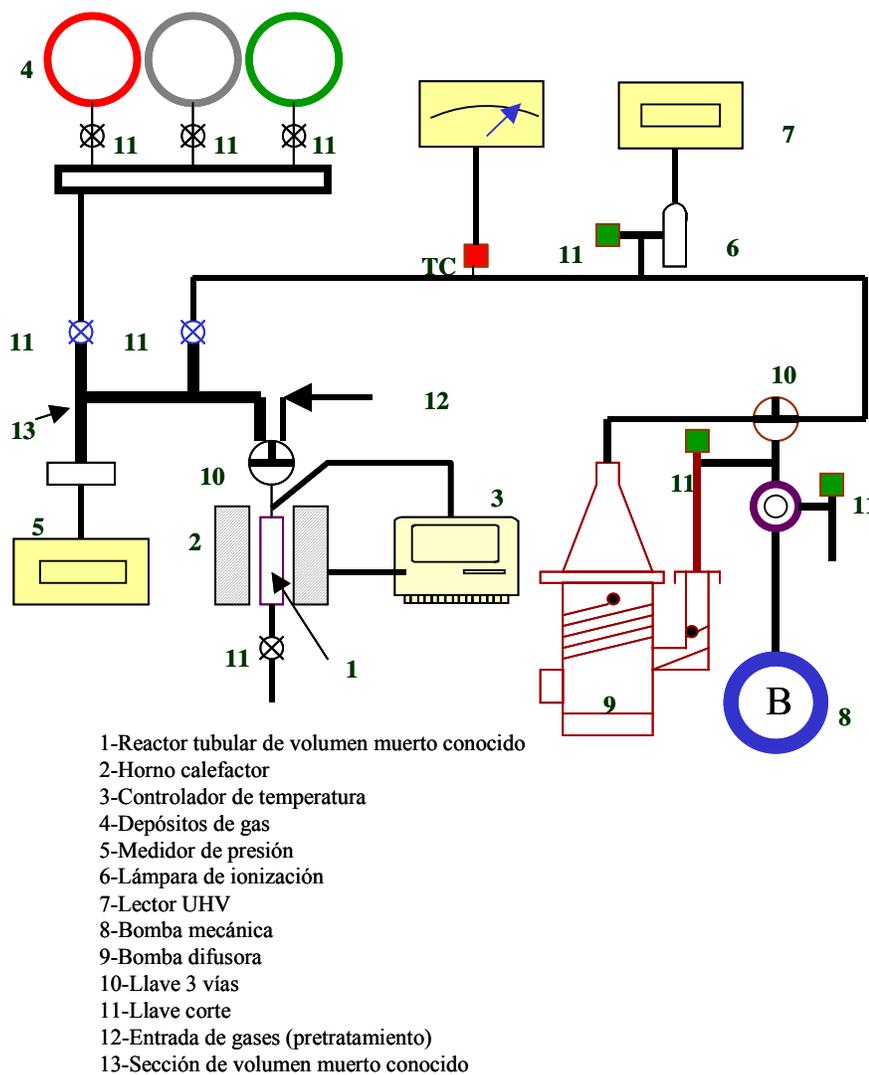


Figura III.2. Equipo volumétrico estático de quimisorción de gases.

Luego de completar la lectura de todos los puntos de la isoterma, se evacuó nuevamente el sistema hasta $5 \cdot 10^{-5}$ mmHg a temperatura ambiente. Esto elimina el hidrógeno quimisorbido reversiblemente. A continuación, se realizó la segunda isoterma de adsorción. Los volúmenes total y reversible de hidrógeno adsorbido se obtuvieron linealizando la isoterma de Langmuir, y utilizando los últimos cuatro puntos a mayor presión. De la diferencia entre el volumen total y el reversible se obtuvo el volumen de hidrógeno

quimisorbido irreversiblemente (V_{H_2}). Con este dato, el volumen quimisorbido por mol de metal (v_{H_2}) se obtuvo mediante el siguiente cálculo:

$$v_{H_2} = \frac{V_{H_2} \cdot PA}{m_{cat} \cdot w} \quad (Ec. III.13)$$

Donde:

v_{H_2} : Volumen de hidrógeno quimisorbido por mol de metal (L. mol metal⁻¹).

V_{H_2} : Volumen de hidrógeno quimisorbido (L).

PA: Peso atómico del metal (g. mol⁻¹).

m_{cat} : Masa de catalizador (g).

w: Carga metálica del catalizador (g metal.g⁻¹ catalizador).

A partir de v_{H_2} , las dispersiones metálicas se obtuvieron con la siguiente ecuación:

$$D(\%) = \frac{v_{H_2} \cdot \vartheta_M}{R \cdot 273,15} \quad (Ec. III.14)$$

Donde:

ϑ_M : Estequiometría de la quimisorción del hidrógeno sobre el metal (moles metal.mol⁻¹ H₂).

R: Constante universal de los gases (L.atm.mol⁻¹.K⁻¹).

La estequiometría de adsorción (ϑ_M) de H_2 para el Pt es 1.

La determinación del tamaño de partícula metálica a partir de los datos de dispersión metálica se efectuó mediante un modelo de partícula cúbica. Considerando a la partícula como un cubo de lado \bar{d} apoyado por una de sus caras sobre el soporte, la ecuación que relaciona la dispersión metálica con \bar{d} es la siguiente:

$$\bar{d} = \frac{5 \cdot PA \cdot c}{D \cdot \rho_M \cdot N_A \cdot 10^{-8}} \quad (Ec. III.15)$$

Donde:

\bar{d} : Diámetro promedio de partícula (Å).

PA: Peso atómico del metal ($g \cdot mol^{-1}$).

D: Dispersión metálica.

ρ_M : Densidad del metal ($g \cdot cm^{-3}$).

N_A : Número de Avogadro.

c: Densidad de átomos expuestos ($átomos \cdot cm^{-2}$).

La densidad de átomos expuestos c varía ligeramente según el metal y según el plano cristalino, con valores que oscilan [11-15] entre 1,2 y $1,6 \cdot 10^{15}$ átomos/cm². En virtud de lo anterior, se adoptó para el parámetro c un valor promedio de $1,5 \cdot 10^{15}$ átomos/cm² para todos los elementos, sin que en la estimación del tamaño de partícula se agregue un error significativo.

III.3.4.1.b. Descripción experimental de la quimisorción de H₂ por pulsos a baja temperatura

La determinación de la dispersión en Pt/CeO₂ se realizó mediante quimisorción de H₂ a -50°C. Cuando la medición se efectúa a temperatura ambiente, el H₂ se disocia en el Pt generando especies H que luego difunden en el soporte, por lo que el consumo de hidrógeno es mayor. Al realizar la adsorción de H₂ a baja temperatura, estas especies H se inmovilizan y se logra determinar el volumen de H₂ quimisorbido solamente por el Pt.

La quimisorción por pulsos de H₂ a -50°C se efectuó en un equipo Micromeritics AutoChem II 2920 que permite operar a temperaturas subambientales y la dispersión metálica se obtuvo mediante un software propio del equipamiento a partir de los valores de las áreas de los pulsos.

III.3.4.2. Quimisorción de CO en catalizadores de Pd

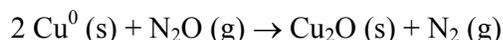
Para el caso de los catalizadores de Pd soportado, la determinación de la dispersión metálica empleando H₂ no es muy segura debido a que el H₂ forma hidruros de Pd a temperaturas y presiones relativamente bajas. Por lo tanto, la dispersión de Pd se determinó mediante quimisorción volumétrica estática de CO usando la misma metodología y ecuaciones que las descritas en el *item III.3.3.1.a*, a excepción del coeficiente estequiométrico ϑ_M que para este caso es 1,15 moles de Pd/mol CO [16].

III.3.4.3. Titulación con N₂O en catalizadores de Cu

En los catalizadores de Cu, el valor de la dispersión metálica se determinó por titulación con N₂O a 90 °C utilizando la técnica de pulsos. A continuación se explicará brevemente en qué consiste la misma.

III.3.4.3.a. Generalidades de la técnica

La determinación de la dispersión de cobre metálico en catalizadores se realiza a través de la adsorción de N₂O. El N₂O en el rango térmico de 20-120 °C logra oxidar los átomos de Cu⁰ expuestos en la superficie mediante la siguiente reacción [17]:



De esta forma, si se conoce el consumo de N₂O o la cantidad de N₂ producido según la reacción anterior, es posible calcular la cantidad de átomos de Cu expuestos superficialmente, y con el valor de la carga metálica se puede calcular la dispersión metálica. De la misma manera que en el método de quimisorción de H₂, se pueden aplicar diferentes técnicas para determinar la cantidad de N₂O que reacciona con el Cu:

1. *Método volumétrico o estático*: el método volumétrico clásico consiste en admitir N₂O a una determinada presión a una muestra previamente desgasada y reducida, luego determinar la cantidad de N₂ producida por la reacción con el Cu superficial [18,19].
2. *Técnica mediante pulsos de N₂O*: en contraste con el método volumétrico el método de titulación de pulsos de N₂O es conveniente para realizar mediciones rápidas en condiciones de flujo a presión total constante [20]. En este método se introducen pulsos de N₂O en una corriente de He que fluye en forma continua a través del lecho catalítico. Después de cada pulso, se analiza el gas efluente del reactor, por ejemplo con un espectrómetro de masas, determinando así las cantidades de N₂O y N₂. El proceso de titulación se continúa de esta manera hasta no detectar conversión de N₂O y generación de N₂.
3. *Método combinado*: este método se basa en determinar el consumo de hidrógeno durante experiencias de reducción a temperatura programada (TPR) efectuadas después de una

oxidación completa del Cu (a la forma de CuO) y de una oxidación superficial del Cu (Cu₂O) con N₂O[21-23]. Mediante la relación de consumos de hidrógeno (H₂ consumido para reducir Cu₂O/H₂ consumido para reducir CuO) y teniendo en cuenta la estequiometría existente entre el Cu y el H₂ en cada reacción de reducción, es posible obtener una medida de la dispersión del Cu en los catalizadores.

Un factor que resulta crítico en la utilización de esta técnica es la selección de la temperatura a la cual reacciona el N₂O, de manera de lograr la oxidación de solamente la primer capa de Cu⁰ superficial y no la total de toda la partícula metálica. La temperatura a la que se realiza la oxidación está entre 30-90 °C. Sin embargo, en dicho rango de temperaturas puede ocurrir una oxidación (“bulk”) total de parte del Cu, lo que puede conducir a una sobreestimación de la dispersión del Cu. Sato y col.[21] demostraron que incluso a una temperatura de 30 °C puede ocurrir la lenta oxidación total del Cu, mientras que a temperaturas por encima de 100 °C la oxidación total del Cu comienza a ser muy importante y no está restringida a los átomos en superficie. Por otro lado, valores bajos de dispersión en algunos catalizadores de Cu soportado podría deberse a la presencia de arreglos de átomos de Cu, en los cuales dichos átomos no se encuentran lo suficientemente próximos para reaccionar con el N₂O [22].

Dandekar y Vannice [17] realizaron la descomposición de N₂O a 90°C en sistemas catalíticos semejantes a los que se utilizan en esta Tesis. Las estimaciones de tamaño de partícula hechas a partir de dichas experiencias fueron comparables a los resultados obtenidos por difracción de rayos X y microscopía de transmisión electrónica. Por lo tanto, la temperatura elegida para efectuar la descomposición de N₂O es 90°C.

III.3.4.3.b. Descripción experimental de la titulación mediante pulsos de N₂O

El equipo que se utilizó para la determinación de la dispersión del Cu metálico se muestra en el *Figura III.3*. Las etapas de la experiencia fueron las siguientes:

- 1) Pretratamiento en atmósfera de He (60 mL/min) para eliminar sustancias adsorbidas a 200°C durante 1 hora.
- 2) Enfriamiento de la muestra hasta alcanzar 30°C en flujo de He (60 mL/min).
- 3) Reducción en flujo de H₂ puro (60 mL/min) a una temperatura de 250°C durante 2 horas.
- 4) Barrido del H₂ con He (60 mL/min) durante 2 horas y enfriamiento del sistema hasta alcanzar la temperatura ambiente (30°C). La ausencia de H₂ en la corriente de salida del reactor se verificó mediante espectrometría de masas .
- 5) Calentamiento de la muestra hasta 90°C en flujo de He (25 mL/min) empleando una rampa de calentamiento de 3°C/min.
- 6) Titulación del Cu expuesto mediante pulsos de N₂O a 90°C. Los efluentes del reactor (He, N₂ y N₂O) fueron analizados por espectrometría de masas a los fines de seguir la evolución en el tiempo del reactivo (N₂O, m/z= 44) y producto (N₂, m/z= 28) originado durante el transcurso de la reacción hasta producir la saturación del catalizador, es decir, hasta que no se observó variación en la intensidad de las señales de los fragmentos de N₂ y N₂O. La información de las intensidades de las distintas señales en función del tiempo durante el transcurso de la reacción se guardó en una planilla de cálculo para su posterior procesamiento.

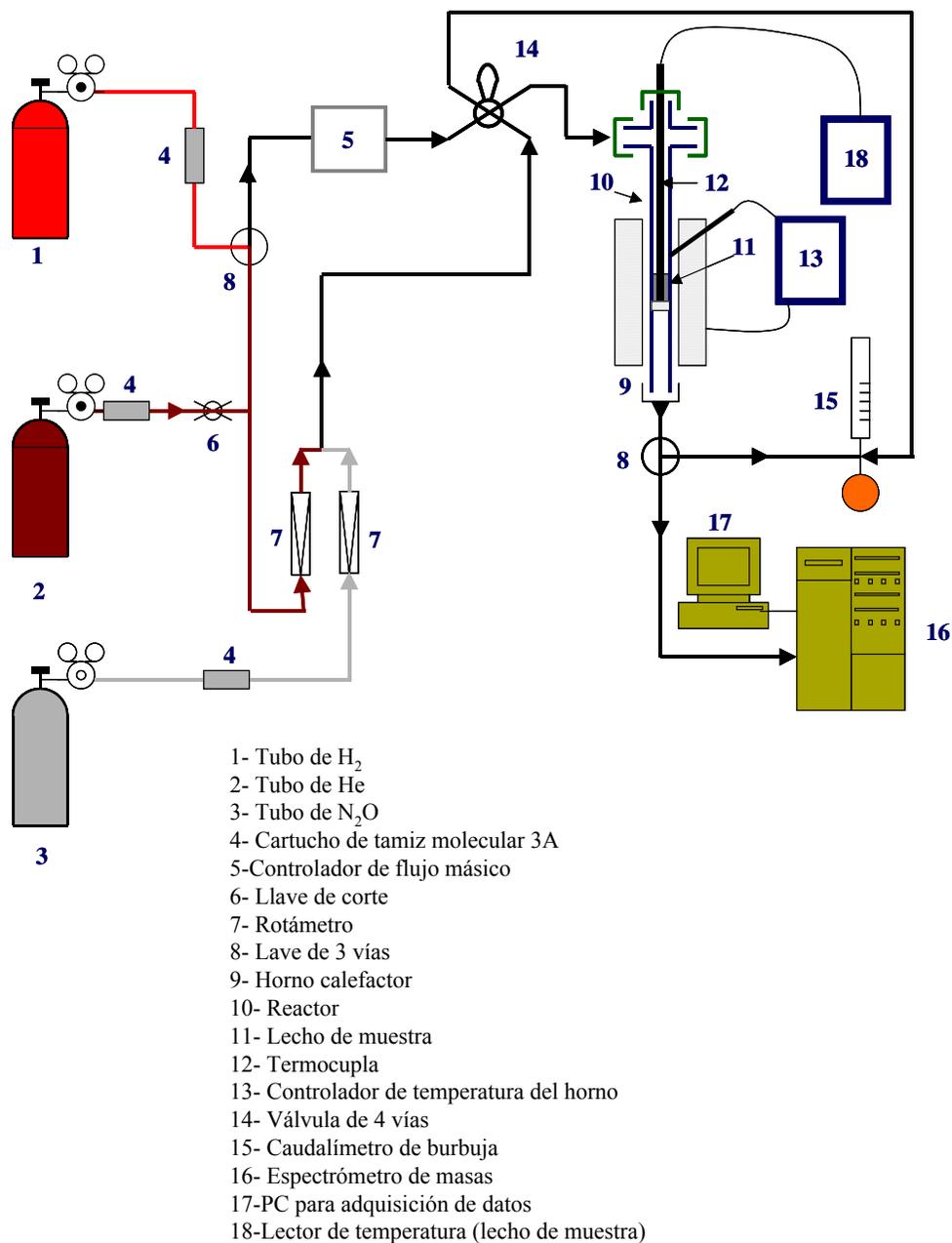


Figura III.3. Equipo utilizado para la determinación de la dispersión metálica para catalizadores de Cu mediante la técnica de pulsos de N₂O.

III.3.4.3.c. Cálculo de la dispersión de la fase de Cu metálico

Con la información de las señales de N₂O y de N₂ en función del tiempo (*Figura III.4*) se procedió a realizar el cálculo de la dispersión tal como se detalla a continuación.

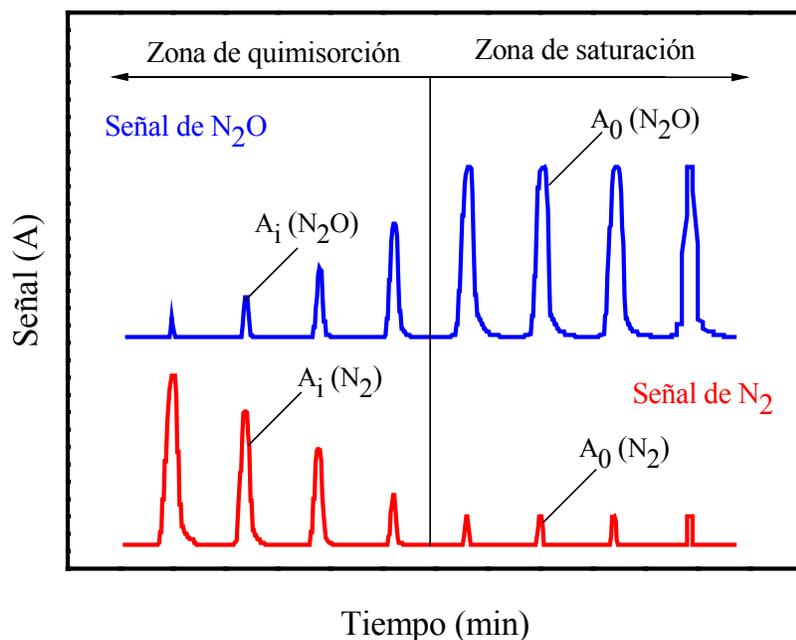


Figura III.4. Evolución temporal de las intensidades de las señales N_2O y N_2 obtenidas por espectrometría de masas durante la titulación con N_2O a $90^\circ C$.

En la *Figura III.4* se muestra la existencia de dos zonas bien diferenciadas correspondientes a la etapa de quimisorción del N_2O sobre el catalizador de Cu^0 y la etapa de saturación de la superficie. Durante la etapa de quimisorción, las intensidades de las señales de los fragmentos de N_2O y N_2 varían con el tiempo, mientras que en la de saturación ambas señales se mantienen constantes. En la etapa de quimisorción la señal de N_2O observada es la diferencia entre la cantidad inyectada en el pulso y la cantidad adsorbida sobre la superficie, razón por la cual la misma va aumentando a medida que se va saturando la superficie. Simultáneamente, la señal de N_2 en la etapa de quimisorción disminuye debido a que la superficie se va volviendo cada vez menos reactiva.

1. Cálculo del área promedio de un pico de N_2O en la etapa de saturación.

$$A^0_p(N_2O) = \frac{\sum_1^{N_p} A^0(N_2O)}{N_p} \quad (Ec. III.16)$$

Donde:

$A^0(N_2O)$: Área de un pico de N_2O en la etapa de saturación (Amper.s).

N_p : Número de pulsos arbitrarios establecidos en la etapa de saturación para realizar el cálculo de $A^0_p(N_2O)$, por lo general se tomaron 10 pulsos.

$\sum_1^{N_p} A^0(N_2O)$: Suma de los valores del área bajo la curva de los picos de N_2O en la etapa de saturación (Amper.s).

$A^0_p(N_2O)$: Área promedio de un pico de N_2O en la etapa de saturación.

2. Cálculo del número de moles de N_2O adsorbidas o reaccionadas.

Volumen del loop: 0,5 mL.

Concentración del N_2O en la corriente de He: 10,3%

El volumen que ocupa el N_2O en el loop se calcula con:

$$V_{N_2O} = 0,5 \text{ mL} \cdot 0,103 = 5,15 \cdot 10^{-2} \text{ mL} \quad (\text{Ec. III.17})$$

3. Cálculo del área total de los picos de N_2O previo a la saturación:

$$\text{Área}^{\text{Ads}}(N_2O) = \sum_1^{N_i} [A^0_p(N_2O) - A_i(N_2O)] = 2,317 \cdot 10^{-12} \quad (\text{Ec. III.18})$$

Cálculo del volumen correspondiente a dicha área, en base al área que corresponde al volumen del loop:

$$V_{N_2O} = \frac{\text{Área}^{\text{Ads}}(N_2O) \cdot V_{N_2O}^{\text{LOOP}}}{A^0_p(N_2O)} = \frac{2,317 \cdot 10^{-12} \cdot 0,0515 \text{ mL}}{5,128 \cdot 10^{-12}} = 2,326 \cdot 10^{-12} \text{ mL} \quad (\text{Ec. III.19})$$

4. Número de moles de N_2O puro adsorbidos:

$$n(N_2O) = \frac{P \cdot V_{N_2O}}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 2,326 \cdot 10^{-5} \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}} = 9,5209 \cdot 10^{-7} \text{ moles} \quad (\text{Ec. III.20})$$

1. Cálculo del número de moles de Cu reaccionadas en superficie.

Considerando la reacción: $2 \text{Cu}^0 (\text{s}) + \text{N}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} (\text{s}) + \text{N}_2 (\text{g})$

$$n_{\text{Cu}}^{\text{S}} = 2 \cdot 9,5209 \cdot 10^{-7} \text{ moles} = 1,9042 \cdot 10^{-6} \text{ moles} \quad (\text{Ec. III.21})$$

Donde :

n_{Cu}^{S} : Número de moles de Cu que reaccionaron en la superficie.

4. Cálculo del número de moles de Cu totales en el sólido.

El número total de átomos de cobre en el catalizador se calculó en base al contenido de cobre en el mismo y a la masa utilizada en el experimento.

$$n_{\text{Cu}}^{\text{T}} = \frac{W \cdot c_{\text{Cu}}}{\text{PM}_{\text{Cu}}} \quad (\text{Ec. III.22})$$

Siendo:

n_{Cu}^{T} : Número de moles de Cu totales presentes en el sólido.

W: Masa de catalizador utilizada en la experiencia.

c_{Cu} : Carga de Cu que posee el catalizador.

PM_{Cu} : peso atómico del Cu (63,54 g/mol).

5. Cálculo de la dispersión.

$$D_{\text{Cu}} (\%) = \frac{n_{\text{Cu}}^{\text{S}}}{n_{\text{Cu}}^{\text{T}}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. III.32})$$

Donde:

$D_{\text{Cu}}(\%)$: Dispersión de la fase de cobre metálico.

III.3.5.Reducción a temperatura programada (RTP)

III.3.5.1. Fundamentos de la técnica

La técnica de reducción a temperatura programada es una herramienta de caracterización de óxidos metálicos soportados y másicos la cual ha ganado gran importancia en el campo de la catálisis desde su primera aplicación por Robertson y col. [24]. La reducción de un óxido (M_xO_y) procede a través de la siguiente reacción:



En esta técnica se detecta el consumo de H_2 y la variación de su señal es monitoreada con un detector de conductividad térmica. Los resultados se presentan generalmente como perfiles de la señal del detector en función de la temperatura de calentamiento.

Con esta técnica es posible determinar la presencia de diferentes especies cuando se obtiene más de un pico de reducción. A su vez, también se puede estudiar el efecto de otras variables sobre la reducibilidad de los óxidos, como son: el método de preparación, la composición química, pretratamientos efectuados, influencia del soporte, etc.[25].

III.3.5.2. Descripción experimental del método

Los ensayos de reducción a temperatura programada fueron realizados en un equipo Micromeritics modelo AutoChem II 2920 V2.00, provisto de un detector de conductividad térmica (TCD) y un tren de suministro y control del caudal de gases. A la salida del reactor, el equipo dispone de una trampa de H_2O .

Los catalizadores se cargaron en un reactor tubular de cuarzo en forma de “U”. El control y la programación de la temperatura se efectuó con un controlador provisto con una termocupla instalada en el núcleo del horno calefactor del equipo. En el reactor se cargaron,

aproximadamente, 150 mg de muestra. En las experiencias de RTP se siguieron las etapas que se detallan a continuación:

- 1) Pretratamiento en flujo de N₂ (50 mL/min) a 200°C durante 30 minutos.
- 2) Enfriamiento en flujo de N₂ (50 mL/min) hasta temperatura ambiente (30°C).
- 3) Reducción a temperatura programada en una corriente de H₂(5%)/Ar de 50 mL/min empleando una rampa de calentamiento de 10°C/min donde la temperatura final se fijó según las características de la muestra.

Las operaciones mencionadas anteriormente son controladas en forma automática por el software provisto con el equipamiento. Ese mismo software permite registrar simultáneamente la señal del TCD en función del tiempo y de la temperatura.

La cuantificación del H₂ consumido se realizó en base a la integración del área bajo la curva correspondiente a un perfil determinado. Para ello se conoce el factor de calibración del equipo que fue determinado sobre una muestra estándar de AgO en las mismas condiciones en que se realizaron los RTP. El valor del factor de calibración f es:

$$f = 1,04 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{molH}_2}{\text{V} \cdot \text{min}} \right)$$

III.3.6. Caracterización de la acidez

III.3.6.1. Desorción de amoníaco a temperatura programada (DTP-NH₃)

Con la finalidad de determinar la cantidad de sitios ácidos presentes en los soportes, así también como la distribución de fuerzas relativa de dichos sitios, se utilizó la técnica de desorción a temperatura programada de amoníaco (DTP-NH₃) preadsorbido a 100°C. El sistema utilizado para realizar las experiencias se muestra en la *Figura III.5*.

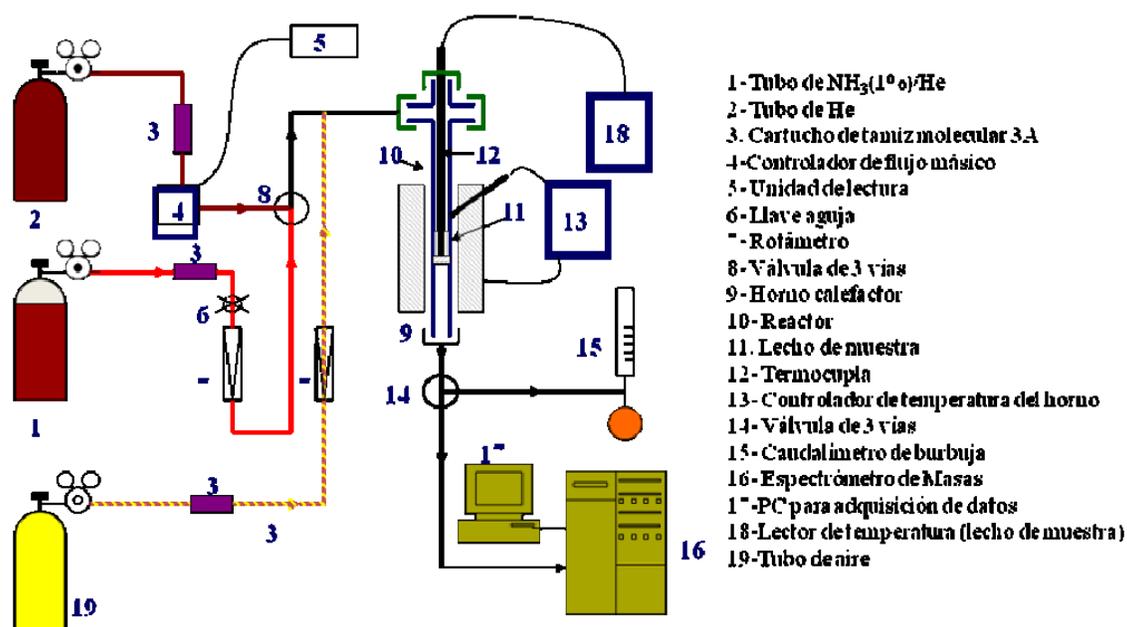


Figura III.5. Sistema utilizado para analizar la acidez de las muestras por DTP-NH₃.

Para efectuar las experiencias de DTP-NH₃ una masa de muestra de alrededor de 200 mg exactamente pesada se cargó en un reactor tubular de cuarzo, el cual se instaló en el interior de un horno conectado a una unidad de programación de temperatura. El reactor tubular se conectó a un tren de suministro, purificación y control de caudal de gases. Este sistema permitió suministrar diferentes gases, para pretratamiento de las muestras, adsorción de amoníaco y desorción del mismo por flujo de un carrier mientras se aplica un programa de temperatura. Los gases eluidos del reactor se analizaron por espectrometría de masas utilizando una unidad Baltzers Omnistar. Las curvas de desorción de amoníaco se construyeron siguiendo la señal correspondiente al fragmento $m/e=16$ (relación carga/masa). Las etapas de las experiencias de DTP-NH₃ fueron las siguientes:

- 1) Pretratamiento en aire (60 mL/min) a 400°C durante 1 hora.
- 2) Enfriamiento en He (60 mL/min) hasta 100°C.

- 3) Adsorción de $\text{NH}_3(1,04\%)/\text{He}$ (60 mL/min) hasta alcanzar el cubrimiento de equilibrio de la superficie de la muestra.
- 4) Barrido con He (60 mL/min) (hasta no detectar NH_3 en los gases eluidos del reactor).
- 5) Desorción de NH_3 a temperatura programada, aplicando una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura final (700°C).

Los datos adquiridos (señal en amperes versus tiempo) fueron convertidos en velocidad de desorción de NH_3 en función del tiempo. Para estos se aplicó la siguiente ecuación:

$$\text{Velocidad de desorción de } \text{NH}_3 \text{ } (\mu\text{mol}/\text{min} \cdot \text{g}) = S \cdot Q_{\text{Carrier}} \cdot f_{\text{cal}} \quad (\text{Ec. III.24})$$

Donde:

S: Señal de amoníaco (Amper).

Q_{Carrier} : Caudal molar de carrier (He) (mol/min).

f_{cal} : Factor de calibración calculado como $f_{\text{cal}} = C_{\text{NH}_3}/(S_{\text{std}} - S_z)$

Siendo:

C_{NH_3} : Concentración molar de NH_3 en la mezcla NH_3/He (mol NH_3 /mol total).

S_{std} : Señal producida por la mezcla de NH_3 (1,04%)/He.

S_z : Cero para la señal $m/e=16$, antes de comenzar la desorción (cero de la señal).

La integración de la curva de velocidad de desorción de amoníaco en función del tiempo corresponde a la densidad másica de sitios ácidos totales. La densidad superficial de sitios ácidos totales es la cantidad anterior dividida por el área específica de la muestra.

III.3.6.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de piridina adsorbida

(FTIR-Pir)

La naturaleza de los sitios ácidos superficiales de las muestras fue determinada por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utilizando piridina como molécula sonda. Las mediciones se hicieron sobre los soportes calcinados. Para este fin se empleó un sistema como el representado en la *Figura III.6*.

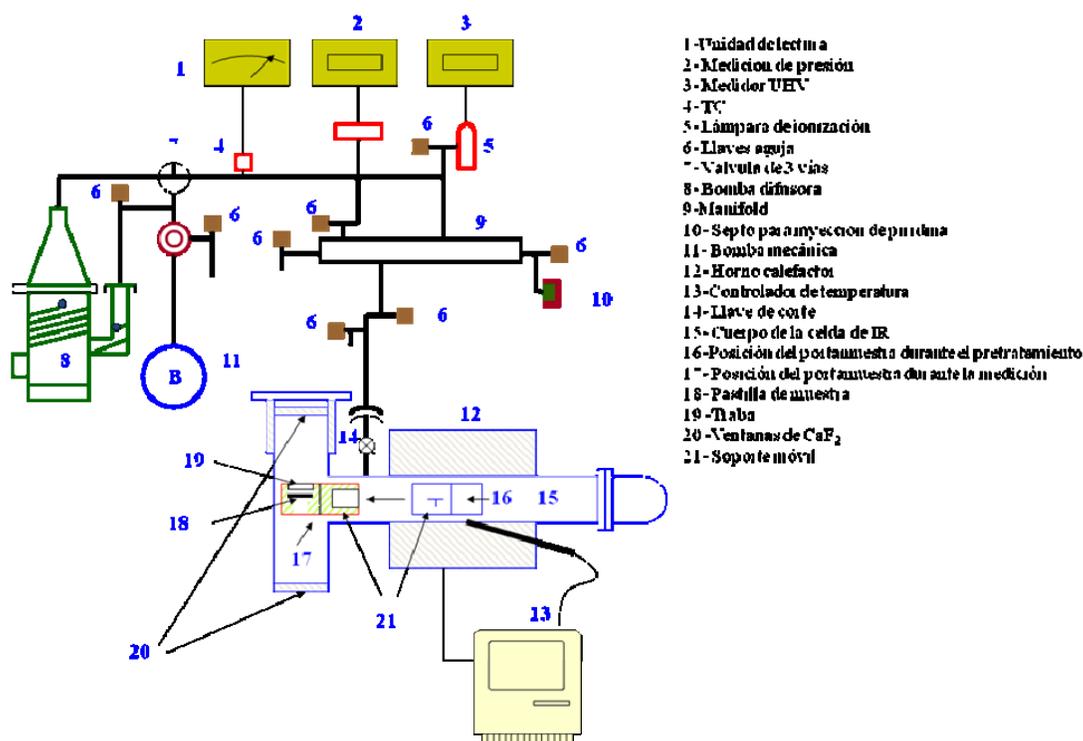


Figura III.6. Sistema utilizado para la caracterización de los sitios ácidos superficiales de los soportes por espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida (FTIR-Pir). Detalle de la celda de medición y del sistema acoplado de vacío/admisión de piridina.

Como puede apreciarse en la *Figura III.6*, la muestra, consistente en una pastilla (18) de 20-40 mg exactamente pesados (formada por compresión a 5 ton/cm²), se situó en una celda con ventanas de CaF₂ (20). Esta celda se diseñó para permitir la admisión de vapor de piridina a través de un manifold, que permitió también la evacuación mediante acople de una bomba mecánica y una bomba difusora. La pastilla de muestra se colocó en un soporte de

cuarzo móvil (21). Cuando se requirió calentamiento de la muestra, dicho soporte se desplazó a la posición adecuada (16), donde se aplicó el tratamiento térmico necesario mediante un horno conectado a un controlador de temperatura. Luego del tratamiento térmico y/o de evacuación necesario, el soporte móvil (21) volvió a desplazarse a la posición para la toma de espectros FTIR (17).

Las mediciones de los espectros FTIR fueron realizadas en un equipo Shimadzu FTIR IRPrestige-21. Se colectaron 40 barridos con una resolución espectral de 4 cm^{-1} .

El procedimiento general consistió en la siguiente sucesión de pasos:

- 1) Instalación de la pastilla de muestra en el soporte móvil (21).
- 2) Acople de la celda al sistema de vacío/admisión de piridina.
- 3) Evacuación de la muestra a 450°C hasta un vacío de 5.10^{-5} mmHg .
- 4) Enfriamiento de la celda (aún conectada al sistema) a temperatura ambiente.
- 5) Desacople de la celda del sistema de vacío/admisión de piridina y obtención del espectro FTIR.
- 6) Reconexión de la celda al sistema vacío/admisión de piridina.
- 7) Inyección al sistema de $2\ \mu\text{l}$ de piridina a través del septo (10) (con lo que se alcanzó una presión de aproximadamente 2 mmHg).
- 8) Evacuación de la celda a 25°C hasta llegar a una presión de 5.10^{-5} mmHg .
- 9) Desacople de la celda del sistema vacío/admisión de piridina y obtención del espectro FTIR.
- 10) Reconexión de la celda al sistema vacío/admisión de piridina.
- 11) Calentamiento a 100°C y evacuación a 5.10^{-5} mmHg .
- 12) Enfriamiento a temperatura ambiente, desacople de la celda del sistema vacío/admisión de piridina y obtención del espectro FTIR.
- 13) Reconexión de la celda al sistema vacío/admisión de piridina.

14) Calentamiento a 200°C y evacuación a $5 \cdot 10^{-5}$ mmHg.

15) Enfriamiento a temperatura ambiente, desacople de la celda del sistema vacío/admisión de piridina y obtención del espectro FTIR.

Los datos de absorbancia fueron divididos por la masa de muestra para obtener la absorbancia específica, que en esta Tesis se representa en función del número de onda para todos los espectros analizados.

III.3.7. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS)

III.3.7.1. Fundamentos de la técnica

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa se emplea para investigar la naturaleza de las especies que se adsorben en catalizadores cuando estos se exponen a determinadas atmósferas. Esta técnica es muy sensible a los cambios que ocurren en la superficie de una muestra, especialmente en el caso de polvos de elevada superficie específica. En consecuencia, esta técnica representa una herramienta muy valiosa para investigar en catálisis [26,27]. Además, el catalizador puede ser empleado en su estado natural (polvo) lo que es una ventaja cuando se trabaja con materiales difíciles de pastillar y/o cuando su dilución puede causar cambios en la muestra [28].

La reflexión difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación incide sobre la superficie de un polvo finamente dividido. En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay muchas superficies de éstas y se encuentran aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas las direcciones [27]. La radiación reflejada que emerge de la muestra es recogida por un espejo elíptico y dirigida hacia el detector del espectrómetro.

III.3.7.2. Descripción experimental de la técnica

En la *Figura III.7* se presenta el esquema del equipo empleado para realizar las experiencias DRIFTS cuando se lleva a cabo la reacción WGS. Se utilizó un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier Shimadzu IRPrestige-21 (13) controlado por el software IRsolution (14). En el espectrómetro se acopló una celda de reacción Spectra Tech con ventanas de CaF₂. La celda posee un sistema de refrigeración por donde circula agua destilada y desionizada. Los catalizadores finamente divididos se colocaron en la copa de la celda. El control de temperatura de la muestra se realiza a través de un controlador conectado a una termocupla ubicada en la celda de tal manera que toque el lecho de la muestra. La celda de reacción permite trabajar en condiciones de presión y temperatura de 70 bar y 550°C.

Mediante la técnica DRIFTS se estudiaron las especies adsorbidas sobre los catalizadores después de realizar la adsorción de CO a temperatura ambiente y sucesivos barridos en flujo de Ar a temperaturas crecientes y en condiciones de reacción a diferentes temperaturas. A continuación, se detallan el procedimiento realizado para cada una de las dos experiencias.

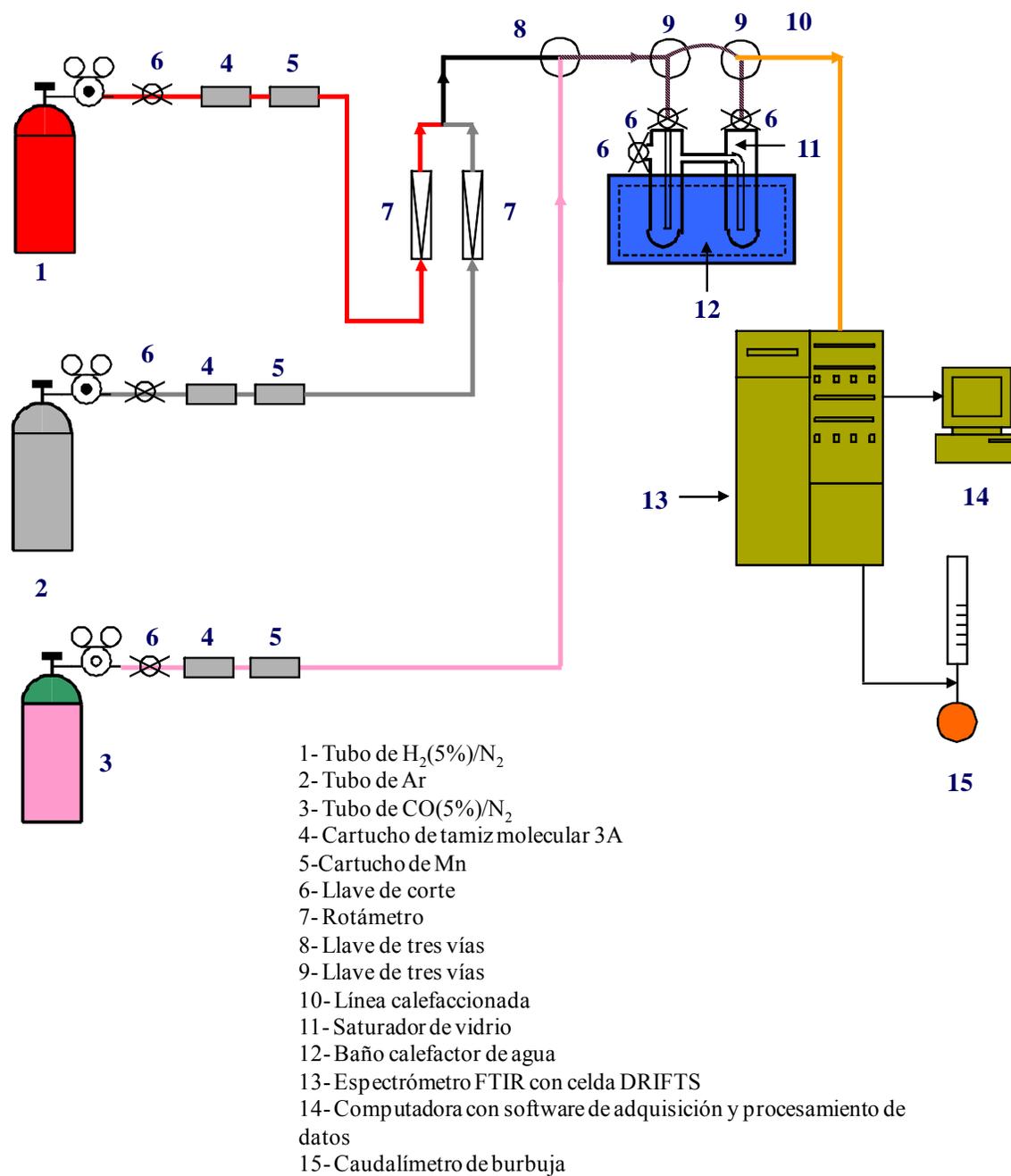


Figura III.7. Equipo utilizado en la realización de las experiencias DRIFTS.

III.3.7.2.a. Adsorción de CO a temperatura ambiente y barrido en flujo de Ar a distintas temperaturas

El procedimiento experimental de esta experiencia constó de las siguientes etapas:

- 1- Obtención de una muestra finamente dividida.
- 2- Carga en la celda la muestra pulverizada, aproximadamente 50 mg.
- 3- Reducción a 250°C durante 30 min en flujo de H₂ (5%)/Ar (60 mL/min).
- 4- Barrido de la muestra con Ar a 250°C durante 10 min empleando un caudal de 60 mL/min.
- 5- Toma del *background* (BKG) a 250°C de la muestra reducida y barrida en Ar.
- 6- Disminución de la temperatura de la muestra a 200, 150, 100, 50 y 30°C y toma de los respectivos BKG a cada temperatura, siempre en flujo de Ar.
- 7- Pasaje de la mezcla CO(5%)/N₂ (60 mL/min) a 30°C durante 10 min. Toma del espectro correspondiente.
- 8- Barrido de la muestra con Ar (60 mL/min) a 30°C durante 10 min y posterior toma del espectro para observar las bandas características de especies adsorbidas.
- 9- Repetición del paso anterior a 50, 100 y 150°C, respectivamente.

III.3.7.2.b. Evaluación de la reacción a distintas temperaturas

Para realizar estas experiencias, la reducción y toma de *background* se efectuaron de la misma manera que para la adsorción de CO (*apartado III.3.5.2.a*). A continuación, se realizaron las siguientes operaciones:

- 1- Pasaje de la mezcla reaccionante (5%CO/10% H₂O/N₂) a 60 mL/min cuando la temperatura de la muestra es 30°C. Para ello, la corriente de 5%CO/N₂ circula por

saturador sumergido en un baño calefactor (12) a 45°C, lo que permite que la presión de vapor en el sistema sea de 72 mmHg, lográndose de esta manera la concentración de agua deseada en la mezcla reaccionante.

- 3- Adquisición del espectro a 30°C después de 10 min de pasaje de la corriente gaseosa por el catalizador.
- 4- Aumento gradual de la temperatura del catalizador a 50, 100, 150, 200, 250 y 300°C en flujo reaccionante y adquisición de los espectros respectivos.

III.3.8. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA)

III.3.8.1. Fundamentos de la técnica

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica en la que se determinan las variaciones de masa (ganancia o pérdida) de una sustancia que ocurren durante el transcurso de un programa de temperatura en una atmósfera de gas definida. La curva cambio de masa versus temperatura que se obtiene de este tipo de experiencias proporciona información acerca de la estabilidad térmica y composición inicial de la muestra original, de compuestos intermedios que pueden formarse y también de residuos.

El análisis térmico diferencial (DTA) se basa en registrar la temperatura de una muestra en comparación con la de un material térmicamente inerte cuando la muestra es calentada o enfriada a una velocidad constante en una atmósfera controlada. Los cambios de temperatura en la muestra con respecto a la referencia se deben a los procesos exotérmicos o endotérmicos que ocurren (deshidratación, reducción, cambios de fase, descomposición, oxidación, adsorción). Como consecuencia de estos procesos se obtienen un termograma diferencial en el que se registra la diferencia de temperatura ($\Delta T = T_s - T_r$)

entre la muestra (T_s) y la referencia (T_r), frente a la temperatura del sistema que se va modificando. En los termogramas diferenciales se obtiene picos cuya área depende de:

- la masa de la muestra
- de la diferencia de entalpía del proceso
- de la conductividad térmica de la muestra
- de factores geométricos

En este trabajo de tesis esta técnica se empleó para estudiar la descomposición térmica en aire de los soportes CeO_2 , $Ce_xZr_{1-x}O_2$, ZrO_2 .

III.3.8.2. Descripción experimental del método

Las experiencias de TGA se realizaron en un equipo Mettler Toledo Sistema STAR controlado por el software STAR para Windows NT. El equipo dispone de controladores de flujo másico y permite realizar tratamientos térmicos en N_2 o aire. El crisol donde se deposita la muestra es de alúmina y la temperatura máxima de trabajo es $1000^\circ C$.

Las condiciones que se emplearon para realizar el seguimiento de la calcinación de los soportes, una vez cargadas y pesadas las muestras, se detallan en la *Tabla III.4*.

Parámetro	Valor
Masa de catalizador aproximada	30 mg
Temperatura inicial	$25^\circ C$
Temperatura final	$600^\circ C$
Velocidad de calentamiento	$5^\circ C/min$
Gas	Aire
Caudal de gas	40 mL/min

III.4. ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

III.4.1. Descripción del equipo con recirculación (ER)

Los ensayos iniciales de selección de catalizadores se realizaron en un reactor con recirculación (*Figura III.8*) en el cual la conversión de reactivo aumenta en el tiempo como en un reactor discontinuo. En este tipo de reactores para asegurar resultados correctos se debe mantener uniforme la composición del fluido en todo el sistema durante la reacción, lo que requiere que la conversión por pasos sea pequeña. De esta manera se minimizan a la vez los problemas de transferencias de materia y de calor. El sistema opera con masas pequeñas de catalizador y caudales de recirculación elevados. Como la conversión por paso es diferencial, el cambio de composición de la mezcla gaseosa es normalmente lento.

En la reacción WGS, tanto los reactivos como los productos se encuentran en fase gas, por lo que la concentración inicial de cada reactivo i se determina midiendo p_{i0} y conociendo el volumen total del sistema. La existencia de un “pulmón” permite atenuar las pulsaciones de flujo y despreciar la disminución de la presión total provocada por las extracciones de muestras para análisis *ex situ*.

El equipo de recirculación tiene un volumen de 300 mL y está construido en vidrio. El catalizador se coloca en un reactor en U.



Figura III.8. Equipo de recirculación.

El equipo posee una bomba de recirculación de gases (Micropump, PN 82117) que permite operar con elevados caudales y está provisto de un sistema de generación y medición de vacío. El sistema de generación está compuesto de una bomba mecánica (Varian, SD-91) y una bomba difusora de aceite (Varian, M2) que permite alcanzar presiones del orden de $1 \cdot 10^{-5}$ torr. El sistema de medición de vacío y presión es una unidad integrada (Varian) compuesta de medidor digital y transductor de presión en el rango 0-1000 torr. Además, el equipo consta de un sistema de almacenamiento de gases y dos ampollas para reactivos líquidos. Mediante un sistema de llaves especiales, para trabajar en vacío, se hace la admisión de los reactivos gaseosos (CO) y líquidos (H₂O) en bajas concentraciones y el balance a presión atmosférica se hace con N₂.

III.4.1.1. Descripción de los ensayos realizados en el ER

El protocolo experimental para efectuar los ensayos de actividad catalítica en el equipo de recirculación se detalla a continuación:

- 1- Carga del catalizador en el reactor en U.
- 2- Evacuación del sistema logrando un vacío del orden de 10^{-4} torr.
- 3- Carga de la mezcla reductora.
- 4- Reducción de la muestra.
- 5- Evacuación del sistema logrando un orden de 10^{-4} torr.
- 6- Carga de la mezcla reaccionante.
- 7- Recirculación de la mezcla durante 5 min sin pasar por el reactor.
- 8- Toma de la muestra a tiempo cero con una jeringa para gases.
- 9- Pasaje de la mezcla reaccionante por el lecho catalítico.
- 10- Toma de las muestras durante el transcurso de la reacción.

III.4.1.1.a. Condiciones de operación en el ER

En este apartado se indican las condiciones de trabajo empleadas en las experiencias de actividad catalítica. El caudal de operación utilizado permite garantizar la ausencia de limitaciones de transporte externo. Además, también se verificó que los diámetros de partícula de los catalizadores ensayados aseguren la ausencia de interferencias de tipo difusional interno y un régimen de trabajo de control cinético.

En la *Tabla III.5* se presentan las condiciones experimentales empleadas para efectuar la reacción en el equipo de recirculación.

Tabla III.5. Condiciones experimentales utilizadas en el ER	
Parámetro	Valor
Masa de catalizador	50 mg
Diámetro de partícula	35-80 mesh
Temperatura y tiempo de pretratamiento	250°C – 1h 30 min
Mezcla gaseosa y caudal de pretratamiento	20% H ₂ /N ₂ – 100 mL/min
Composición de mezcla reaccionante	3% H ₂ O/3% CO/N ₂
Temperatura de reacción	250°C
Tiempo de reacción	3 h
Presión	1 atm
W/F _{CO} ⁰	2,14 g.h/mol

III.4.1.1.b. Análisis de los reactivos y productos gaseosos

El análisis del producto gaseoso (CO₂), así como también de otros compuestos (CO y CH₄) no convertidos se realiza en un cromatógrafo de gases SRI 310C con detector FID donde se inyectan las muestras tomadas del equipo de recirculación. El CO y CO₂ son detectados y analizados como metano previo pasaje por un metanador provisto con un catalizador de Ni/Kieselghur que opera a 400 °C. Las condiciones de trabajo del cromatógrafo y las características de la columna utilizada se detallan en la *Tabla III.6.*

Tabla III.6. Condiciones de análisis	
Parámetro	Característica o Valor
Columna	Silica Gel
Diámetro	1/8 pulg.
Longitud	1 m
Caudal de N ₂ (carrier)	10 mL/min
Temperatura de columna	70°C (isotérmico)
Detector	FID
Temperatura del detector	200°C
Caudal de H ₂	25 mL/min
Caudal de aire	250 mL/min
Atenuación	1
Tiempo de análisis	7 minutos

A partir de los resultados obtenidos en el análisis cromatográfico se calculó la conversión de CO expresada en tanto por ciento (%X_{CO}) mediante la siguiente expresión (Ecuación III.25).

$$\% X_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{CO}^0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. III.25})$$

Donde:

n_{CO} : Número de moles de CO a un tiempo dado en la muestra tomada.

n_{CO}^0 : Número de moles CO iniciales.

La velocidad de reacción inicial (r_{CO}^0) se calcula mediante la siguiente expresión (Ecuación III.26) a partir de los datos conversión versus tiempo:

$$r_{CO}^0 = \frac{n_{CO}^0}{W} \frac{dX_{CO}}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{p_{CO}^0}{W} \frac{V_T}{RT} \frac{dX_{CO}}{dt} \Big|_{t=0} \quad (\text{Ec. III.26})$$

Donde:

r_{CO}^0 : Velocidad de reacción inicial (mol CO/g cat.h)

n_{CO}^0 : Número de moles CO iniciales.

W : Masa de catalizador (g).

$\frac{dX_{CO}}{dt} \Big|_{t=0}$: Variación de la conversión respecto del tiempo, a tiempo cero.

p_{CO}^0 : Presión parcial de CO inicial (atm).

V_T : Volumen total del sistema (L).

R: Constante universal de los gases (atm.L/mol.K).

T: Temperatura de reacción (K).

III.4.2. Descripción del equipo de reacción de flujo continuo (EFC)

Los ensayos de actividad catalítica de la reacción *water gas shift* se realizaron en un reactor de flujo continuo que consta de las siguientes partes:

- a. Sistema de alimentación de reactivos líquidos y gaseosos.
- b. Horno, sistema de medición y de control de temperatura.
- c. Sistema de análisis de gases a la salida.
- d. Sistema de adquisición y registro de datos.

En la *Figura III.9* se presenta el esquema del sistema de reacción utilizado.

a) Alimentación de reactivos líquidos y gaseosos

La alimentación de los gases utilizados, tanto en el pretratamiento (reducción) como en la reacción, se realiza a través de cañerías conectadas a las correspondientes líneas de gases. El control y medida del flujo de H_2 (1) que alimenta al reactor durante la reducción se obtiene mediante un sistema de medición y control Brooks 500 (7). Con este mismo sistema, a través de un llave de tres vías (6), también se controla y mide el flujo de CO (2). El caudal de N_2 se regula con un rotámetro (8).

La alimentación de reactivos líquidos (H_2O) se realiza por medio de una bomba de impulsión de líquidos marca SAGE, Modelo 341 A que permite inyectar cantidades variables de líquido mediante la variación de la velocidad de inyección.

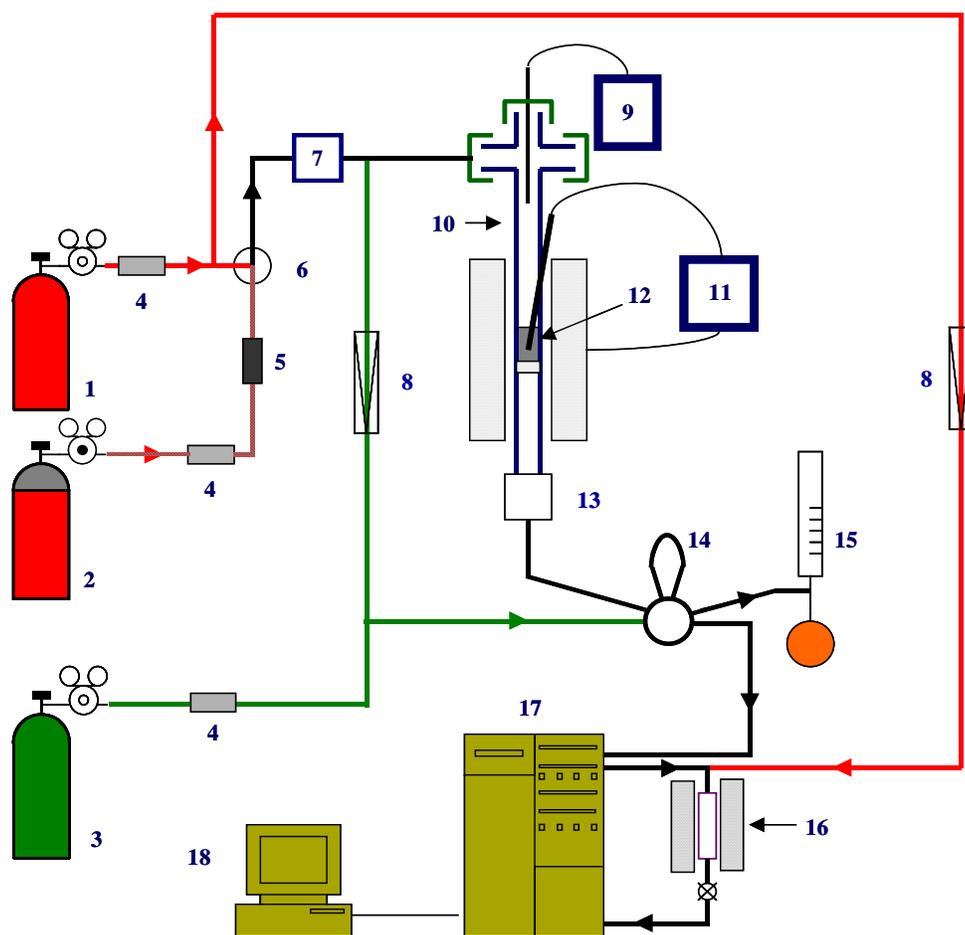
b) Horno. Sistema de medición y control de temperatura

El sistema de calentamiento utilizado consta de un horno cilíndrico partido en dos mitades de 16 cm de altura y 20 cm de diámetro externo provisto de un orificio de 2 cm donde se instala el reactor (10). El horno está diseñado para trabajar hasta 700°C.

La medición de temperatura se realiza por medio de un termopar tipo J, ubicado en una vaina dentro del reactor. El sistema de control y programación de temperatura se realiza por medio de un controlador-programador con control PID (proporcional-integral-derivativo) Rex -P90 (11).

c) Sistema de análisis de los gases de salida. Adquisición y registro de datos

La línea de salida está conectada a un cromatógrafo SRI 310C (17) equipada con detector de ionización de llama (FID). Los gases de salida del reactor pasan por una válvula cromatográfica de 6 puertos (14). Los compuestos de la corriente de salida (CO y CO₂) son separados en la columna cromatográfica y posteriormente convertidos en CH₄ mediante un catalizador de metanación (Ni/Kieselghur) operando a 400 °C (16). La zona comprendida entre la salida del reactor, metanador y cromatógrafo está calefaccionada para evitar la condensación de agua.



- | | |
|--------------------------------|--|
| 1- Tubo de H ₂ | 10- Reactor de vidrio |
| 2- Tubo de CO | 11- Controlador de temperatura del horno |
| 3- Tubo de N ₂ | 12- Lecho de catalizador |
| 4- Cartucho de tamiz molecular | 13- Trampa de sólidos |
| 5- Serpentina con alúmina | 14- Válvula de 6 vías |
| 6- Válvula de 3 vías | 15- Caudalímetro de burbuja |
| 7- Controlador de flujo másico | 16- Metanador |
| 8- Rotámetro | 17- Cromatógrafo de gases |
| 9- Alimentación de agua | 18- PC para adquisición de datos |

Figura III.9. Esquema del equipo de actividad catalítica.

La señal de salida del cromatógrafo se encuentra conectada a una computadora (18) que dispone del software Peak 3.56 mediante el cual se realiza el registro del

cromatograma. La cuantificación de la cantidad de reactivo convertido se realiza conociendo los factores de respuesta de los productos y reactivos, que en el caso de esta reacción en particular son unitarios.

III.4.2.1. Descripción de los ensayos de reacción en EFC

Las experiencias de actividad catalítica se realizaron a temperatura constante para evaluar el comportamiento de cada catalizador y obtener los parámetros cinéticos (órdenes de reacción para cada reactivo y energía de activación). Al realizar estos ensayos se obtienen entre 12-20 datos de conversión en función del tiempo a una dada temperatura.

III.4.2.1.a. Condiciones de operación del EFC

En este apartado se indican las condiciones de trabajo empleadas en las experiencias de actividad catalítica. Los caudales de operación utilizados permiten garantizar la ausencia de limitaciones de transporte externo. Además, también se verificó que los diámetros de partícula de los catalizadores ensayados aseguren la ausencia de interferencias de tipo difusional interno y un régimen de trabajo de control cinético.

En la *Tabla III.7* se presentan las condiciones experimentales empleadas en la reacción de conversión de CO (*water gas shift*).

Tabla III.7. Condiciones experimentales utilizadas en el EFC	
Parámetro	Valor
Masa de catalizador	50 mg
Diámetro de partícula	35-80 mesh
Temperatura y tiempo de pretratamiento	250°C – 1h 30 min
Gas y caudal de pretratamiento	H ₂ – 60 mL/min
Composición de mezcla reaccionante	3% CO/3% H ₂ O/N ₂
Temperatura de reacción	250°C
Tiempo de reacción	3 h
W/F _{CO} ⁰	2,14 g.h/mol

III.4.2.1.b. Análisis de los reactivos y productos gaseosos

El análisis del producto gaseoso (CO₂) como así también del reactivo (CO) no convertido se ha realizado en un cromatógrafo de gases SRI 310C con detector FID, conectado en línea con el reactor donde se realizaron los experiencias de actividad catalítica. Las condiciones de trabajo del cromatógrafo y las características de la columna utilizada se detallaron en la *Tabla III.6*.

A partir de los resultados obtenidos en el análisis cromatográfico se ha calculado la conversión de CO expresada en tanto por ciento (%X_{CO}) mediante la siguiente expresión (*Ecuación III.27*).

$$\% X_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{CO}^0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. III.27})$$

Donde:

n_{CO} : Número de moles de CO en la corriente de salida.

n_{CO}^0 : Número de moles CO en la corriente de alimentación.

La expresión que se utiliza para determinar la velocidad de reacción inicial (r_{CO}^0) cuando se emplea el EFC es la *Ecuación III.28* a partir de los datos conversión versus tiempo obtenidos, considerando que se trata de un reactor diferencial (las conversiones fueron siempre inferiores al 10%).

$$r_{CO}^0 = \frac{\Delta X_{CO}}{(W / F_{CO}^0)} \quad (Ec. III.28)$$

Donde:

r_{CO}^0 : Velocidad de reacción inicial (mol CO/g_{cat}.h).

ΔX_{CO} : Conversión de CO.

W : Masa de catalizador (g).

F_{CO}^0 : Caudal molar de CO alimentado (mol CO/h).

Con los valores de velocidad de reacción inicial, r_{CO}^0 , se puede calcular la velocidad específica inicial de reacción, r_{CO}^0 , (*Ecuación III.29*) y la velocidad intrínseca inicial de reacción, N_{CO} , (*Ecuación III.30*) cualquiera sea el equipo de reacción empleado según:

$$r_{CO}^0 = \frac{r_{CO}^0 \cdot 100}{\% \text{ metal}} \quad (Ec. III.29)$$

Donde:

r_{CO}^0 : Velocidad específica de reacción (mol CO/g_{metal}. h).

r_{CO}^0 : Velocidad de reacción inicial (mol CO/ g_{cat}.h).

% metal: Carga metálica del catalizador (%).

$$N^0_{CO} = \frac{r^0_{CO} \cdot M_M \cdot 100}{\% \text{ metal M} \cdot D_M} \quad (\text{Ec. III.30})$$

Donde:

N^0_{CO} : Velocidad intrínseca de reacción (h^{-1}).

r^0_{CO} : Velocidad de reacción inicial (mol CO/ g_{cat}·h).

M_M : Peso atómico del metal activo en el catalizador (g/mol).

% metal M: Carga metálica del catalizador (%).

D_M : Dispersión metálica del metal M.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Augustine R. L., en “*Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*” Marcel Dekker, Inc., New York, Brasil, Hong Kong, (1996) 287.
- [2] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- [3] E.P. Barrett, L.J. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
- [4] Powder Diffraction File, Search Manual, Fink Method, JCPDS, Pennsylvania, USA, (1978).
- [5] L.V. Azároff, “*Elements of X-Ray Crystallography*”, Mc Graw Hill, New York (1968).
- [6] Editores: Marisol Faraldos, Consuelo Goberna “*Técnicas de análisis y caracterización de materiales*”, Editorial CSIC, Madrid (2002).
- [7] T.K. Hugues, R.H. Houston, R.P. Sieg, Proceedings of the 135th Natural Meeting, Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem., Prep 4 (1959) 33.
- [8] J.E. Benson, M. Boudart, J. Catal. 4 (1965) 704.
- [9] J.M. Sinfelt, J. Carter, D.C. Yates, J. Catal. 24 (1972) 283.
- [10] V. Perichon, L. Retailleau, P. Bazin, M. Daturi, J.C. Lavalley, Appl. Catal. A: General 260 (2004) 1.
- [11] S. Guo, C.-P. Chou, C.-L. Wu, Y.-J. Ye, S.J. Tsai, W.-C. Lin, M.-T. Lin, Phys. Rev. Lett. 90, 18 (2003) 1855036-1 – 185506-4.
- [12] C. Kiener, M. Kurtz, H. Wilmenr, C. Hoffmann, H.-W. Schmidt, J.-D. Grunwaldt, M. Mühler, F. Schuth, J. Catal. 216 (2003) 110.
- [13] C. Neyertz, M. Volpe, C. Gigola, Appl. Catal. A: General, 227 (2204) 137.
- [14] H. Zhao, B.E. Koel, Surface Science 572 (2004) 261.
- [15] R.D. Kelley, D. W. Goodman, Surface Science (1982).
- [16] L.M. Gomez-Sainero, X.L. Seoane, J.L.G. Fierro, A. Arcoya, J. Catal. 209 (2002) 279.
- [17] M.A. Dandekar, M.A. Vannice, J. Catal. 178 (1998) 621.
- [18] R.M. Dell, Trans. Faraday. Soc. 49 (1953) 195.
- [19] T.J. Osinga, J. Catal. 7 (1967) 277.
- [20] G.C. Chinchén, C.M. Hay, H.D. Vandervell, K.C. Waugh, J. Catal. 103 (1987) 79.
- [21] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, K. Yuma, Y. Obata, J. Catal. 196 (2000) 195.
- [22] E.D. Guerreiro, O.F. Gorrioz, J.B. Rivarola, L.A. Arrúa, Appl. Catal. A: General 165 (1997) 259.
- [23] G.C. Bond, S.N. Namijo, J. Catal. 83 (1983) 323.
- [24] S.d. Robertson, B.D. McNicol, J.H. De Baas, S.C. Kloet, J. Catal. 37 (1975) 424.
- [25] D.A.M. Monti, A. Bakier, J. Catal. 83 (1983) 323.
- [26] S.G. Neophytides, A.J. Marchi, G.F. Froment, Appl. Catal. A: General 86 (1992) 45.
- [27] *Industrial Analysis with Vibrational Spectroscopy* (1976) J.M. Calmers, G. Dent Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [28] A.J. Marchi, Trends in Appl. Spectroscopy 4 (2002) 239.

CAPÍTULO IV

PREPARACIÓN,
CARACTERIZACIÓN Y
SELECCIÓN INICIAL DE LOS
CATALIZADORES

<p><i>Capítulo IV. PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y SELECCIÓN INICIAL DE LOS CATALIZADORES</i></p>
--

	Página
IV.1. INTRODUCCIÓN	IV.3
IV.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES	IV.4
IV.2.1. Generalidades de los soportes	IV.4
<i>IV.2.1.1. Generalidades del SiO₂</i>	IV.4
<i>IV.2.1.2. Generalidades del CeO₂</i>	IV.5
<i>IV.2.1.3. Generalidades del ZrO₂</i>	IV.5
<i>IV.2.1.4. Generalidades de los óxidos mixtos Ce_xZr_{1-x}O₂</i>	IV.6
<i>IV.2.1.5. Generalidades del TiO₂</i>	IV.7
IV.2.2. Características de los soportes	IV.8
<i>IV.2.2.1. Área específica, volumen de poros y distribución de tamaño de poros</i>	IV.8
<i>IV.2.2.2. Difracción de rayos X (DRX)</i>	IV.12
<i>IV.2.2.3. Análisis térmico diferencial (DTA)</i>	IV.14
<i>IV.2.2.4. Reducción a temperatura programada (RTP)</i>	IV.16
<i>IV.2.2.5. Caracterización de la acidez</i>	IV.18
IV.3. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	IV.23
IV.3.1. Selección de precursores metálicos	IV.24
IV.3.2. Secado del soporte impregnado con el precursor	IV.24
IV.3.3. Descomposición térmica de los precursores	IV.24
IV.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	IV.25
IV.4.1. Superficie específica	IV.25
IV.4.2. Difracción de rayos X	IV.26
IV.4.3. Reducción a temperatura programada (RTP)	IV.27
IV.4.4. Quimisorción selectiva de gases	IV.33
IV.5. PUESTA EN MARCHA DE LA REACCIÓN Y EXPERIMENTOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA PRELIMINARES	IV.36
IV.5.1. Equipo con recirculación	IV.36
<i>IV.5.1.1. Transferencia de masa externa o interpartícula (TME)</i>	IV.37
<i>IV.5.1.2. Transferencia de masa interna o intrapartícula (TMI)</i>	IV.38
<i>IV.5.1.3. Repetibilidad de las experiencias</i>	IV.39
IV.5.2. Equipo de flujo continuo	IV.40
<i>IV.5.2.1. Transferencia de masa externa o interpartícula (TME))</i>	IV.40
<i>IV.5.2.2. Transferencia de masa interna o intrapartícula (TMI)</i>	IV.41
<i>IV.5.2.3. Repetibilidad de las experiencias</i>	IV.42

IV.6. SELECCIÓN DE FORMULACIONES CATALÍTICAS	IV.42
IV.6.1. Evaluación catalítica de los soportes seleccionados	IV.42
IV.6.2. Evaluación catalítica de los catalizadores en el equipo de recirculación	IV.43
IV.6.3. Evaluación catalítica de los catalizadores en el equipo de flujo continuo	IV.47
IV.6.4. Relación entre los resultados de actividad catalítica obtenidos en el ER y en el EFC	IV.50
IV.7. ACTIVIDAD DEL PLATINO EN LA REACCIÓN WGS	IV.51
IV.7.1. Análisis de la adsorción de CO en metales mediante DRIFTS	IV.52
IV.8. RESUMEN	IV.54
BIBLIOGRAFÍA	IV.55

IV.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describe inicialmente la preparación y caracterización de un conjunto de catalizadores seleccionados en base al análisis de la bibliografía como potencialmente eficientes para promover la reacción de conversión de CO (WGS).

Uno de los metales seleccionados fue el Cu debido a que catalizadores basados en este metal son ampliamente utilizados para llevar a cabo la reacción WGS a nivel industrial. El avance observado recientemente en la tecnología de celdas de combustible ha incrementado el interés en la reacción WGS, ya que es una de las etapas involucradas en la transformación de combustibles carbonosos en hidrógeno. Sin embargo, ciertas características del cobre, tales como su pirofosforicidad, necesidad de activación *in situ* y sinterización cuando se trabaja a más de 250°C [1] desfavorecen su utilización en las celdas de combustible. Por este motivo, en los últimos años se ha investigado el empleo de otros metales, especialmente metales nobles con el fin de obtener catalizadores que resulten más activos y/o estables que los basados en cobre. Entre los metales más estudiados deben señalarse los de Pt [1-9], Pd [10-14], Au [15-24], Re [25-27], Ru [1,14] y Rh. [1,14]. En nuestro caso, se decidió preparar catalizadores basados en Pt y Pd.

Por otra parte, varios trabajos [1,5,14] han informado que la actividad de un catalizador en la reacción WGS está también relacionada con las características del soporte. En particular, se ha señalado que la actividad de los metales nobles es mayor cuando se encuentran soportados en óxidos reducibles que cuando lo están en óxidos no reducibles [14]. En nuestro caso, los óxidos reducibles seleccionados fueron CeO₂, ZrO₂, óxidos mixtos Ce_xZr_{1-x}O₂ y TiO₂. A los fines de comparación los metales también se soportaron sobre SiO₂, un material inerte no reducible.

Luego de preparar y caracterizar el conjunto de catalizadores, los mismos fueron evaluados en la reacción WGS a nivel laboratorio. En este capítulo se detalla la puesta en

marcha de la reacción y se informan los resultados catalíticos obtenidos con el conjunto de catalizadores seleccionado.

IV.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES

IV.2.1. Generalidades de los soportes

IV.2.1.1. Generalidades de la SiO_2

La SiO_2 es un material inorgánico ampliamente utilizado como soporte catalítico cuando se desea que la especie activa esté depositada sobre una matriz quasi-inerte desde el punto de vista catalítico. De esta manera se puede aislar el efecto del metal en la reacción de conversión de CO disminuyendo la probabilidad de que el soporte influya sobre la actividad y selectividad del metal en estudio.

Como se mencionó en el *Capítulo III*, la sílice utilizada como soporte es una muestra comercial perteneciente a la firma Davison de grado 62, calidad cromatográfica y 200 mesh de tamaño medio de gránulo (corresponde a un tamaño medio de 75 μm de diámetro). En la *Tabla IV.1* se detalla la composición química del soporte. Según el protocolo del fabricante, las impurezas se deben principalmente al sodio y a los sulfatos, y en menor medida a compuestos de Fe, expresadas como Fe^0 .

Antes de efectuar la preparación de los catalizadores la sílice fue acondicionada en flujo de aire a 500°C durante 4 horas.

Tabla IV.1. Composición química de la sílice Davison					
	SiO_2 (%P/P)	Fe (ppm)	Na (%P/P como Na_2O)	SO_4 (%P/P)	pH (suspensión 5%)
Valores Fabricante	99,7	< 100	0,1	0,1	7

IV.2.1.2. Características de la CeO_2

Los óxidos de tierras raras se han utilizado para promover estructural y electrónicamente la actividad, selectividad y estabilidad térmica de catalizadores. El compuesto más interesante utilizado en catálisis industrial es sin dudas el óxido de cerio, también conocido como ceria. Su aplicación en catálisis ha recibido notable atención en los últimos años, especialmente en el tratamiento de emisiones. Por ejemplo, el CeO_2 se ha utilizado en la remoción de hollín de los gases de combustión de motores diesel, en la eliminación de compuestos orgánicos de efluentes (oxidación catalítica húmeda) y en reacciones redox [28]. Sin embargo, su mayor aplicación ha sido en la formulación de catalizadores de tres vías para eliminar contaminantes en los gases de escape de automotores.

El interés desarrollado por este material se debe a la combinación de su elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno con su facilidad para cambiar entre sus estados reducido y oxidado (Ce^{3+} - Ce^{4+}).

IV.2.1.2.a. Método de preparación de CeO_2

El CeO_2 se obtuvo mediante la precipitación de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ según la técnica descrita por Rossignol y col. [29]. Se preparó una solución 0,7M del precursor en agua destilada. La precipitación del CeO_2 se realizó mediante el agregado de una solución 28% NH_4OH a la solución de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ mantenida a 60°C y con agitación. La maduración del preparado se realizó a 60°C durante 1 hora. Luego, se filtró en vacío y se lavó el sólido con agua destilada a 60°C. El secado del soporte se efectuó en estufa a 120°C durante 18 horas. Luego, se calcinó en flujo de aire a 600°C durante 4 horas.

IV.2.1.3. Generalidades del ZrO_2

El ZrO_2 ha sido muy estudiado en los años recientes tanto como soporte como catalizador, debido a sus propiedades químicas y físicas. Es un material de gran dureza y

elevada resistencia mecánica y térmica. Además, es el único óxido metálico que posee propiedades ácido-base, oxidantes y reductoras [30]. Sin embargo, una desventaja del ZrO_2 al ser empleado como soporte es su baja superficie específica y la transformación entre sus fases monoclinica y tetragonal dependiendo de la temperatura en la que se realiza el acondicionamiento del óxido. El incremento del área específica y optimización de las propiedades mecánicas puede realizarse mediante la combinación con otros óxidos como: CeO_2 , SiO_2 , TiO_2 , etc. Estos óxidos mixtos han sido ensayados en oxidación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) [31], oxidación preferencial de CO [32] y en WGS [5,33], entre otras.

IV.2.1.3.a. Método de preparación de la ZrO_2

El ZrO_2 se obtuvo mediante la técnica de sol-gel sugerida por Rossignol y col. [29]. El precursor empleado fue n-propóxido de zirconio ($Zr(OC_3H_7)_4$) disuelto en alcohol isopropílico. Para efectuar la precipitación, a la solución anterior con agitación se le agregó gota a gota agua destilada para que se produzca la hidrólisis de la mezcla y la formación del pseudogel. Luego, se realizó la maduración del pseudogel a $60^\circ C$ con agitación para facilitar la evaporación del alcohol. Posteriormente, la muestra fue secada en estufa a $120^\circ C$ durante 12 horas y calcinada a $600^\circ C$ durante 4 horas.

IV.2.1.4. Generalidades de los óxidos mixtos $Ce_xZr_{1-x}O_2$

Una alternativa para incrementar la velocidad de transferencia de oxígeno de la ceria es modificando sus propiedades redox reemplazando algunos cationes cerio por cationes de diferentes tierras raras o de metales alcalino-térreos. El zirconio es un dopante común de la ceria porque su radio iónico es más pequeño que el radio iónico del cerio ($0,84 \text{ \AA}$ para Zr^{4+} versus $0,97 \text{ \AA}$ para Ce^{4+}), esto introduce una modificación en la red cristalina que promueve la

formación de vacantes oxígeno y la reducción Ce^{4+} - Ce^{3+} [34]. Además de incrementar su reducibilidad, la incorporación de zirconio mejora la estabilidad térmica de la ceria [35].

IV.2.1.4.a. Método de preparación de los óxidos mixtos

Los óxidos mixtos $Ce_xZr_{1-x}O_2$ fueron preparados mediante la técnica de sol-gel sugerida por Rossignol y col. [29], donde se realizó la hidrólisis de la soluciones alcohólicas con diferentes concentraciones de n-propóxido de zirconio en presencia de una solución acuosa de nitrato de cerio. En la *Tabla IV.2* se muestran las cantidades de cada precursor para obtener 10 g de soporte. Los volúmenes de $Zr(OC_3H_7)_4$ se disolvieron con alcohol isopropílico hasta obtener 65 mL de solución y las masas de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ se disolvieron en agua destilada también hasta completar un volumen total de solución de 65 mL. La maduración de los pseudogeles obtenidos se realizó a 60°C con agitación. Posteriormente, fueron secados en estufa a 120°C durante 12 horas y calcinados a 600°C durante 4 horas.

Tabla IV.2. Masas de precursores utilizadas en la preparación de $Ce_xZr_{1-x}O_2$		
Óxido mixto	Vol. $Zr(OC_3H_7)_4$ (mL)	Masa $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (g)
$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	7,0	20,4
$Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$	15,2	14,7
$Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2$	24,8	8,0

IV.2.1.5. Generalidades del TiO_2

El dióxido de titanio se utiliza en catálisis heterogénea, en fotocatalisis, en celdas solares para la producción de hidrógeno y energía eléctrica, como sensor de gases, como pigmento blanco en la elaboración de pinturas y productos cosméticos, como película protectora contra la corrosión, en cerámicas, entre otras [36].

En las reacciones catalíticas los sistemas metal/ TiO_2 han sido muy estudiados. Los catalizadores vanadia/titania son muy utilizados son las reacciones de oxidación selectiva

[37]. Una característica muy particular en catalizadores metálicos soportados en TiO_2 es el efecto de interacción fuerte soporte-metal (IMSF), donde las partículas metálicas son encapsuladas por una capa de TiO_x reducida.

En la reacción WGS, el sistema Pt/TiO_2 es considerado como uno de los más promisorios [1,24,25,38,39].

El dióxido de titanio empleado fue una muestra de origen comercial Degussa-Hüls P25, en una mezcla de fases anatasa:rutilo en proporción 80:20 y 99,5% de pureza. No es poroso y posee una densidad de $3,7 \text{ g/cm}^3$, un área superficial BET de $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro de poros promedio de 21 nm (según datos del proveedor).

Antes de efectuar la preparación de los catalizadores soportados en TiO_2 , el soporte fue calcinado en flujo de aire a 500°C durante 3 horas.

IV.2.2. Características de los soportes

IV.2.2.1. Área específica, volumen de poros y distribución de tamaño de poros

La isoterma de adsorción de N_2 a -196°C obtenida para la SiO_2 Davison G62 calcinada a 500°C utilizada en este trabajo se presenta en la *Figura IV.1*. A partir de dicha isoterma se determinó la superficie específica, volumen y distribución de tamaño de poros, ésta última se muestra en la *Figura IV.2*.

El área específica obtenida para el SiO_2 coincide con el valor informado por el fabricante ($230 \text{ m}^2/\text{g}$) y el volumen de poros calculado fue de $1,19 \text{ cm}^3/\text{g}$. Los resultados del análisis de distribución de tamaño de poros realizados a partir de la isoterma de adsorción mediante el método BJH, que utiliza un modelo de poros cilíndrico, muestran que está constituida fundamentalmente de macroporos de radio medio de 200 \AA , y mesoporos que se evidencian a partir del ciclo de histéresis en la isoterma.

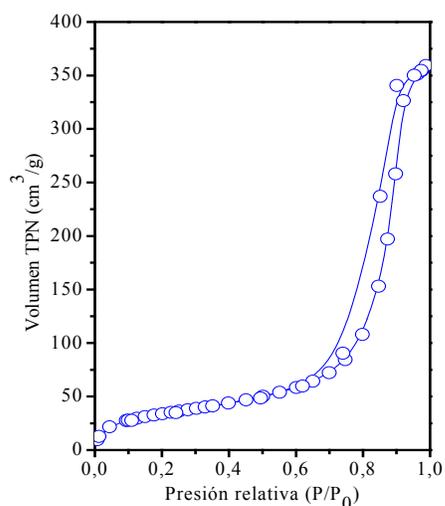


Figura IV.1. Isoterma de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de SiO_2 Grace-Davison.

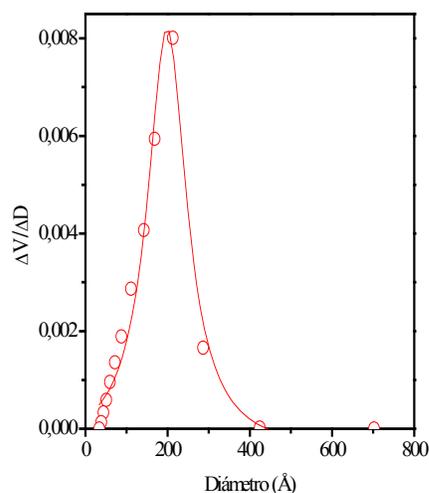


Figura IV.2. Distribución de tamaño de poros de SiO_2 Grace-Davison.

En la *Figura IV.3* se presenta la isoterma de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ obtenida para la CeO_2 preparada mediante la técnica de precipitación. El área específica fue $54 \text{ m}^2/\text{g}$, valor muy similar a los publicados para CeO_2 preparada por el mismo método. El volumen de poro calculado fue de $0,11 \text{ cm}^3/\text{g}$. Los resultados del análisis de distribución de tamaño de poros (*Figura IV.4*) obtenidos a partir de la isoterma de adsorción mediante el método BJH muestra que el óxido está constituido principalmente de macroporos de 55 \AA .

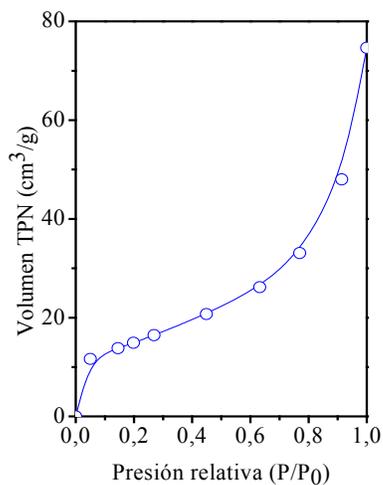


Figura IV.3. Isoterma de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de CeO_2 preparada.

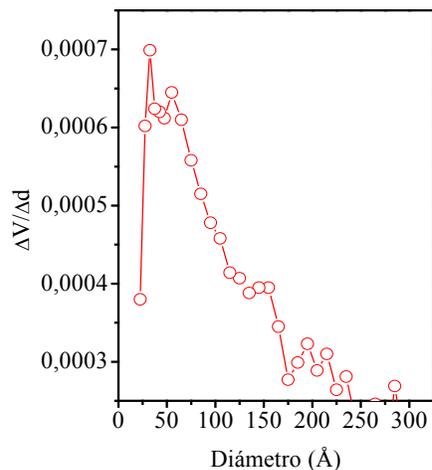


Figura IV.4. Distribución de tamaño de poros de CeO_2 preparada.

La isoterma de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ obtenida para una muestra de ZrO_2 preparada mediante sol-gel se presenta en la *Figura IV.5*. El área específica fue $51\text{ m}^2/\text{g}$, valor similar a los informados en bibliografía [29] para ZrO_2 preparada por el mismo método. El volumen de poro calculado fue de $0,12\text{ cm}^3/\text{g}$. Según el análisis de distribución de tamaño de poros (*Figura IV.6*), la muestra está constituida principalmente de macroporos de 85 \AA .

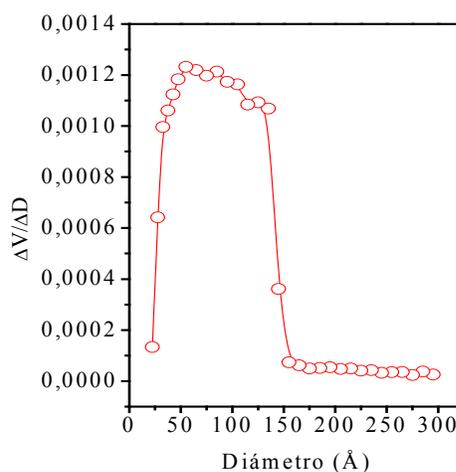
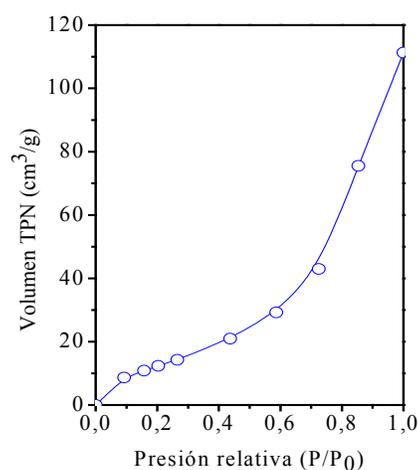


Figura IV.5. Isotherma de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de ZrO_2 preparada. – **Figura IV.6.** Distribución de tamaño de poros de ZrO_2 preparada.

En la *Figura IV.7* se presenta la isoterma de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ obtenida para TiO_2 Degussa-Hüls P25. La superficie específica BET calculada fue $54\text{ m}^2/\text{g}$, el volumen de poro calculado fue $0,13\text{ cm}^3/\text{g}$ y según la DTP la muestra está constituida fundamentalmente por microporos de 13 \AA .

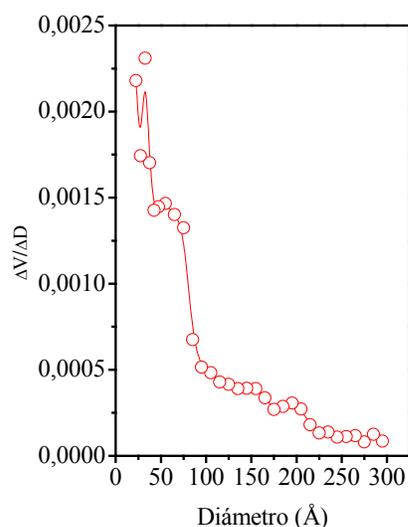
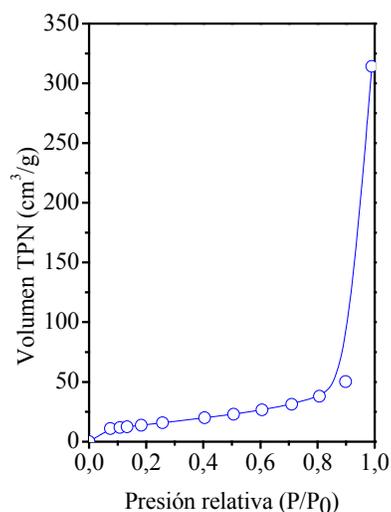


Figura IV.7. Isoterma de adsorción de N_2 a $196^\circ C$ de TiO_2 Degussa-Hüls. – **Figura IV.8.** Distribución de tamaño de poros de TiO_2 Degussa-Hüls.

En la *Tabla IV. 3* se resumen los resultados de superficie específica (S_g) obtenidos para los óxidos, tanto comerciales como sintetizados en el laboratorio, y para los óxidos mixtos preparados en laboratorio.

Tabla IV.3. Origen y superficie específica de los soportes utilizados		
Soporte	Origen	S_g (m^2/g)
SiO_2	Comercial–Grace Davison	230
CeO_2	Preparada por precipitación	54
$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	Preparada por sol-gel	87
$Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$	Preparada por sol-gel	75
$Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2$	Preparada por sol-gel	68
ZrO_2	Preparada por sol-gel	51
TiO_2	Comercial- Degussa-Hüls P25	54

En la *Tabla IV.3* se observa que la superficie específica de los óxidos mixtos aumenta con el contenido de Ce. Querino y col. [30] también notaron este efecto en preparaciones de

CeO₂ dopado con Zr y relacionaron el aumento del área específica con la inhibición del crecimiento de los cristalitas debida a la incorporación del dopante.

IV.2.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

En la *Figura IV.9* se presentan los espectros de rayos X (DRX) obtenidos para los soportes calcinados utilizando radiación CuK α . Las fases cristalinas fueron identificadas por comparación con archivos ICDD [CeO₂: 34-394 (cúbica), Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂: 28-271 (cúbica)] y JCPDS [ZrO₂: 861450 (monoclínica) y 79-1710 (tetragonal)], el grado de cristalinidad medido por el método del halo amorfo y el tamaño de partícula de los cristalitas de los soportes determinados mediante la ecuación de Debye-Scherrer se muestran en la *Tabla IV.4*.

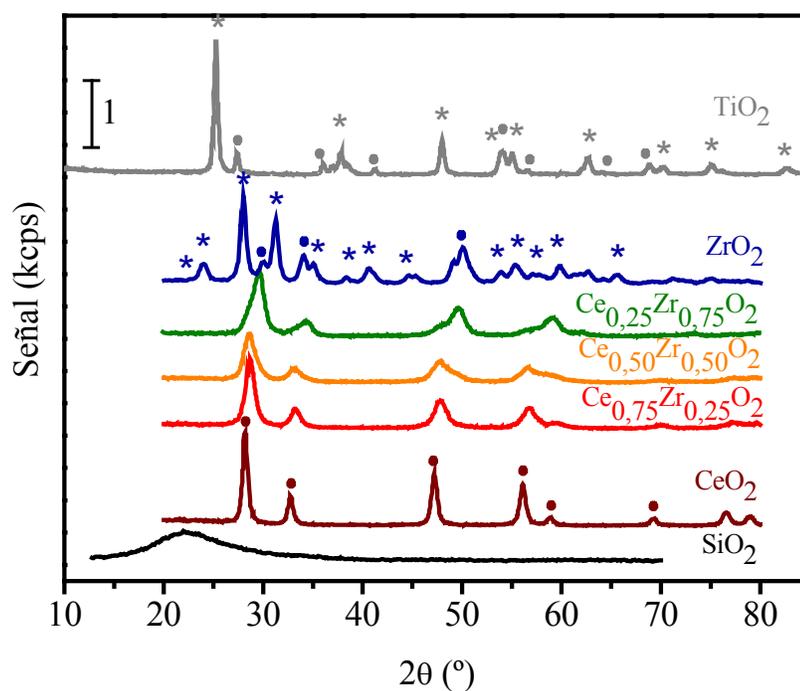


Figura IV.9. Difractogramas de rayos X de los soportes calcinados: * TiO₂ anatasa, • TiO₂ rutilo, * ZrO₂ monoclinica, • ZrO₂ tetragonal, • CeO₂ cúbica. Velocidad de barrido: 2°/min.

En el difractograma del SiO_2 se muestra su halo amorfo característico.

Con respecto al CeO_2 , se observa únicamente la presencia de una estructura fluorita cúbica, cuyos picos característicos son: $2\theta \approx 28,6^\circ$ y $2\theta \approx 33^\circ$.

Para el ZrO_2 se observa una mezcla de las estructuras monoclinica y tetragonal cuyos picos de difracción principales son 28° y $34,8^\circ$, respectivamente. Estas estructuras son las formas cristalinas más comunes presentes en el ZrO_2 [29] y la diferencia entre ambas fases es la forma de coordinación entre el zirconio y el oxígeno. En la fase tetragonal el catión Zr^{4+} se encuentra octacoordinado y el anión O^{2-} se halla tetracoordinado; mientras que en la fase monoclinica el Zr^{4+} está heptacoordinado y el O^{2-} puede estar tanto tri- o tetracoordinado [40].

En el caso de los óxidos mixtos ($\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$) la adición de Zr no resultó en una fase ZrO_2 separada de la de CeO_2 pero se aprecia el desplazamiento de los picos característicos de la CeO_2 hacia mayores ángulos de difracción lo que indicaría la formación de soluciones sólidas entre CeO_2 y ZrO_2 [41]. La formación de soluciones sólidas resulta de la sustitución parcial de Ce^{4+} con Zr^{4+} en la red de la ceria [41]. De la comparación de los valores de superficie específica (*Tabla IV.3*) y tamaño de cristal (*Tabla IV.4*) se deduce que el aumento del área específica en los óxidos mixtos al aumentar la cantidad de Ce coincide con la disminución del tamaño del cristal, lo cual indicaría que hay inhibición del crecimiento cristalino en los óxidos mixtos, tal como ha sido observado previamente [30]. La incorporación de Zr a la estructura del CeO_2 produce una modificación de la red, lo que se manifiesta en una disminución de los parámetros de celda en los soportes (*Tabla IV.4*), debido a que el radio atómico del Zr^{4+} es inferior al del Ce^{4+} ($0,84 \text{ \AA}$ frente a $0,97 \text{ \AA}$).

Tabla IV.4. Grado de cristalinidad, diámetro de cristal y parámetro de celda de los soportes.			
Soporte	Grado de cristalinidad (%)	Diámetro de cristal (Å) ^a	Parámetro de celda (Å)
CeO ₂	95	159	5,462
Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	91	88	5,386
Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂	82	70	5,367
Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂	86	64	5,221
ZrO ₂	83	147	ND
TiO ₂	93	219	ND

^a Determinada mediante ecuación de Debye-Scherrer.
ND: No determinado

En el difractograma del TiO₂ se observa una mezcla de anatasa (101) ($2\theta = 25,4^\circ$) y rutilo (110) ($2\theta = 27,4^\circ$). La anatasa es una fase metaestable que se transforma irreversiblemente a rutilo entre 400-1000°C dependiendo del método de preparación, naturaleza del precursor y morfología de las partículas primarias.

IV.2.2.3. Análisis térmico diferencial (DTA)

Los óxidos simples CeO₂ y ZrO₂ y los óxidos mixtos Ce_xZr_{1-x}O₂ secados en estufa (sin calcinar) se caracterizaron por DTA. Los sólidos secos a 120°C se trataron en una corriente de aire (50 mL/min) desde 25 a 600°C. Los termogramas obtenidos se muestran en la *Figura IV.10*.

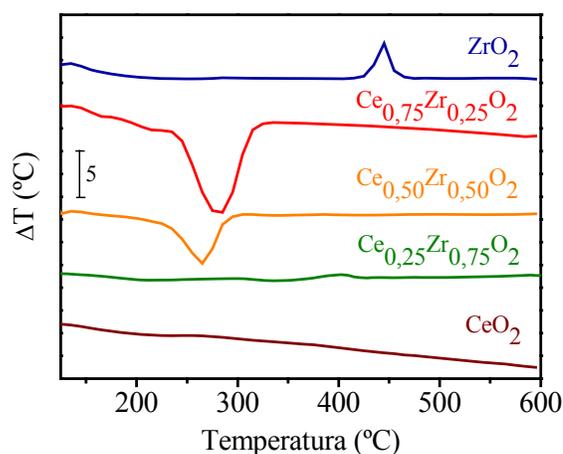


Figura IV.10. Perfiles DTA para CeO₂, ZrO₂ y óxidos mixtos Ce_xZr_{1-x}O₂. Aire, Caudal: 50 mL/min, Velocidad de calentamiento: 5°C/min.

En el termograma DTA obtenido para el CeO_2 preparado por precipitación no se observan picos atribuibles a la formación de alguna fase. Esto se debe a que la estructura fluorita cúbica típica del CeO_2 se formó durante el proceso de preparación. En efecto, en la *Figura IV.11* se presentan los espectros de DRX para el CeO_2 antes y después de calcinar a 600°C y se observa que ambos difractogramas son similares, lo cual indica que la estructura fluorita cúbica típica del CeO_2 se formó durante la preparación.

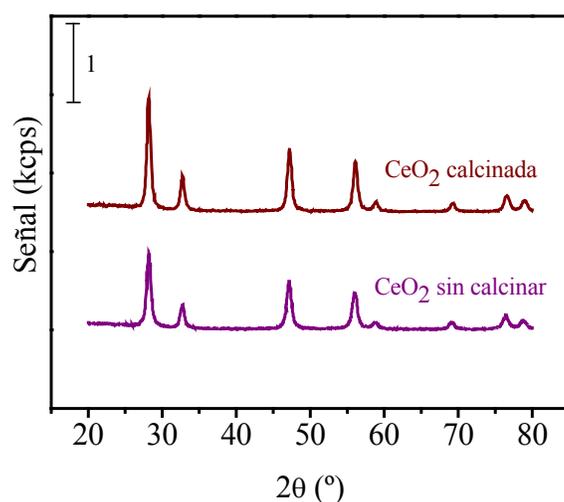


Figura IV.11. Difractogramas de rayos X para el CeO_2 calcinado a 600°C durante 4 horas y sin calcinar. Velocidad de barrido: $2^\circ/\text{min}$.

Para los óxidos mixtos $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ se observan picos endotérmicos entre 250 y 300°C que se atribuyen a la formación de estas soluciones sólidas. Dichos picos presentan hombros a su izquierda, alrededor de 225°C , que se deben a la descomposición de los residuos de los nitratos del precursor utilizado en la preparación de los mismos [29].

En el perfil correspondiente al óxido mixto $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ no se identifica claramente ningún pico.

En el termograma correspondiente al ZrO_2 se observa un pico exotérmico a 445°C que se puede atribuir a la cristalización del ZrO_2 [29].

IV.2.2.4. Reducción a temperatura programada (RTP)

Con el objeto de determinar la temperatura de reducción de los soportes, los mismos fueron sometidos a experiencias de reducción a temperatura programada (RTP). Los soportes calcinados fueron pretratados en una corriente de N_2 (50 mL/min) a 200°C durante 30 minutos y enfriados en la misma corriente gaseosa hasta alcanzar 30°C. A continuación, las experiencias de RTP se realizaron en una corriente de 50 mL/min de H_2 (5%)/Ar y aplicando una rampa de calentamiento de 10°C/min. Los perfiles de reducción se muestran en la *Figura IV.12*.

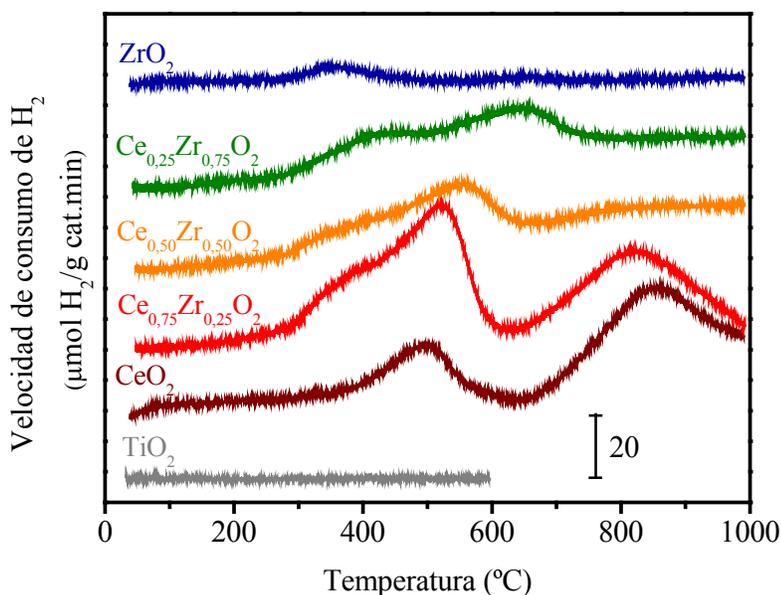


Figura IV.12. Perfiles de reducción a temperatura programada de los soportes. Velocidad de calentamiento: 10°C/min, H_2 (5%)/Ar, Caudal: 50 mL/min, Masa de muestra: 150 mg.

En general, la reducción del CeO_2 ocurre en dos etapas, primero se reducen las capas superficiales de Ce^{4+} (reducción superficial); luego a temperaturas mayores, se reducen las capas interiores de Ce^{4+} (reducción *bulk*). Esto es consistente con lo obtenido en el perfil de

RTP (*Figura IV.12*) donde se observan dos picos de reducción, uno a 498°C y otro a 863°C.

Se ha propuesto un mecanismo que permita comprender este comportamiento [42], las etapas involucradas son:

- i) disociación del H₂ quimisorbido con formación de grupos OH;
- ii) formación de vacantes aniónicas con desorción de agua producto de la recombinación de -H y -OH, con la concomitante reducción de Ce⁴⁺ a Ce³⁺;
- iii) difusión de las vacantes aniónicas superficiales hacia el interior (*bulk*).

Usualmente, se considera que el ZrO₂ no es reducible. Sin embargo, Ricote y col. [5] obtuvieron un perfil de reducción bimodal para un ZrO₂ de 124 m²/g, preparado por precipitación de nitrato de zirconilo con úrea, con máximos a alrededor de 450 y 550°C, respectivamente. Pigos y col. [43], para una muestra comercial, también obtuvieron dos picos de reducción pero a temperaturas cercanas a 440°C y 630°C, respectivamente, y asignaron ambos picos a la reducción de las capas superficiales de la ZrO₂. Sin embargo, en la *Figura IV.12* se muestra que el ZrO₂ preparado mediante la técnica sol-gel y utilizado en esta tesis también exhibe dos picos, pero a 356°C y a 647°C. El hecho de que las temperaturas a las que se observan los picos de reducción para ciertas muestras de ZrO₂ usadas en la bibliografía y el ZrO₂ utilizado en esta tesis sean diferentes puede atribuirse a que los métodos de preparación utilizados en cada caso fueron distintos lo que conlleva a la obtención de soportes parcialmente diferentes en lo que respecta a propiedades texturales y morfológicas.

En los óxidos mixtos, la reducción *bulk* de la ceria se ve facilitada por la incorporación de Zr, como lo muestra el corrimiento del máximo en 863°C para el CeO₂ a valores que rondan los 820°C para Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂. Asimismo, el agregado de Zr también afecta la reducción superficial de la ceria. Esto se manifiesta en el desdoblamiento en dos del pico

correspondiente a la reducción superficial del CeO_2 en el rango 300-650°C, el máximo de estos picos se corre a temperaturas superiores con el contenido de Zr. Comportamientos similares fueron observados por Ricote y col. [5]. De acuerdo a la bibliografía disponible [44], el agregado de ZrO_2 promovería la reducción de la ceria *bulk* debido al favorecimiento de la movilidad de los aniones oxígeno debido a la inserción de ZrO_2 en la red de la CeO_2 .

En el perfil de reducción obtenido para la TiO_2 (*Figura IV.12*) no se observan picos de consumo de H_2 ; sin embargo, antes de someterla al tratamiento de reducción la muestra era blanca y una vez finalizado era gris claro.

IV.2.2.5. Caracterización de la acidez

IV.2.2.5.a. Desorción a temperatura programada de amoníaco

La acidez de los soportes empleados fue estudiada por desorción a temperatura programada de amoníaco preadsorbido a 100°C. En la *Figura IV.13* se presentan los perfiles de desorción de amoníaco, en una corriente de He de 60 mL/min y con una rampa de temperatura de 10°C/min. Los valores correspondientes a la densidad másica de sitios ácidos y a la densidad superficial de sitios ácidos se muestran en la *Tabla IV.5*.

En SiO_2 y CeO_2 la desorción de NH_3 es aproximadamente nula, lo cual indica que la fuerza ácida de los sitios presentes en estos soportes es muy débil.

En cambio, en ZrO_2 y TiO_2 se observan perfiles de desorción cuyas temperaturas máximas de desorción se encuentran alrededor de 330°C.

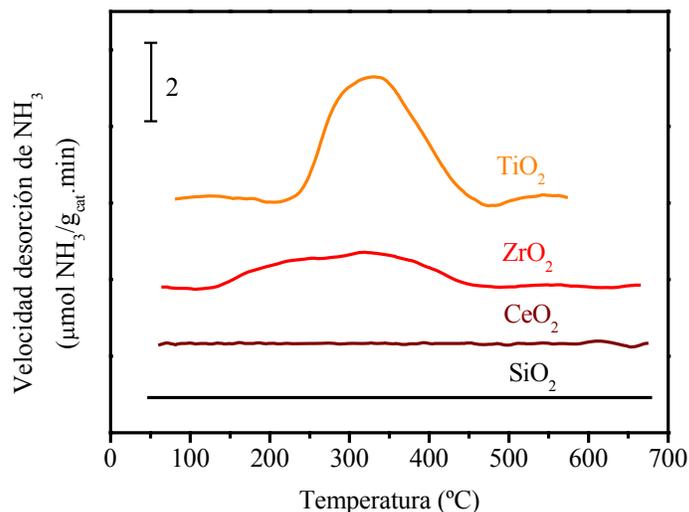


Figura IV.13. Curvas de DTP-NH₃ de amoníaco preadsorbido a 100°C (Rampa de calentamiento: 10°C/min, Caudal He: 60 mL/min), obtenidos por seguimiento de la señal de NH₃ por espectroscopía de masas.

En la *Tabla IV.5* se observa que el valor de densidad másica de sitios ácidos es 22 µmol/g para ZrO₂ y 43 µmol/g para TiO₂. Considerando las superficies específicas de las muestras (*Tabla IV.3*), pueden también determinarse las densidades superficiales de sitios ácidos. En este caso, la mayor densidad superficial corresponde a TiO₂, con 0,8 µmol/m² mientras que para ZrO₂ es de 0,4 µmol/m².

Tabla IV.5. Caracterización de la acidez de los soportes: DTP-NH ₃ .		
Soporte	DTP-NH ₃	
	(µmol/g) ^{*1}	(µmol/m ²) ^{*2}
ZrO ₂	22	0,4
TiO ₂	43	0,8

^{*1} Densidad másica de sitios, obtenida por integración de la curva velocidad de desorción de amoníaco en función del tiempo. ^{*2} Densidad superficial de sitios, obtenida a partir de la densidad másica y el área específica de la muestra.

IV.2.2.5.b. Espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida

La naturaleza de los sitios ácidos superficiales se determinó por espectroscopía IR utilizando piridina como molécula sonda, analizando dos regiones del espectro infrarrojo. La zona entre los 3400 y 3900 cm^{-1} brinda información acerca de la presencia de los grupos OH de distinta naturaleza y sobre la fuerza con que estos grupos interactúan con la piridina. Por otra parte, la región comprendida entre los 1400 y 1700 cm^{-1} da información acerca del tipo de sitios ácidos presentes en la superficie del sólido. La aparición de una banda de adsorción aproximadamente a 1450 cm^{-1} está asociada con la adsorción de piridina a través de enlaces coordinativos sobre sitios de Lewis (ion piridonio), mientras que la aparición de un pico aproximadamente a 1540 cm^{-1} se asocia a la formación del ion piridinio por adsorción de la molécula de piridina sobre sitios ácidos de Brønsted.

Mediante el análisis de los espectros IR de piridina adsorbida, luego de la evacuación a diferentes temperaturas (25, 100 y 200°C), en las dos regiones de frecuencias antes mencionadas se puede obtener información acerca de la fuerza ácida relativa de los diferentes sitios identificados en las muestras.

La *Figura IV.14* muestra los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) de piridina adsorbida en la región del estiramiento del grupo hidroxilo para los soportes estudiados, obtenidos luego de evacuación a 450°C durante 4 horas, y luego de adsorción de piridina a temperatura ambiente y desorción a 25, 100 y 200°C durante 30 minutos. En ninguno de los soportes (SiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 y TiO_2) se observan bandas de IR para los modos de estiramiento ν_{OH} .

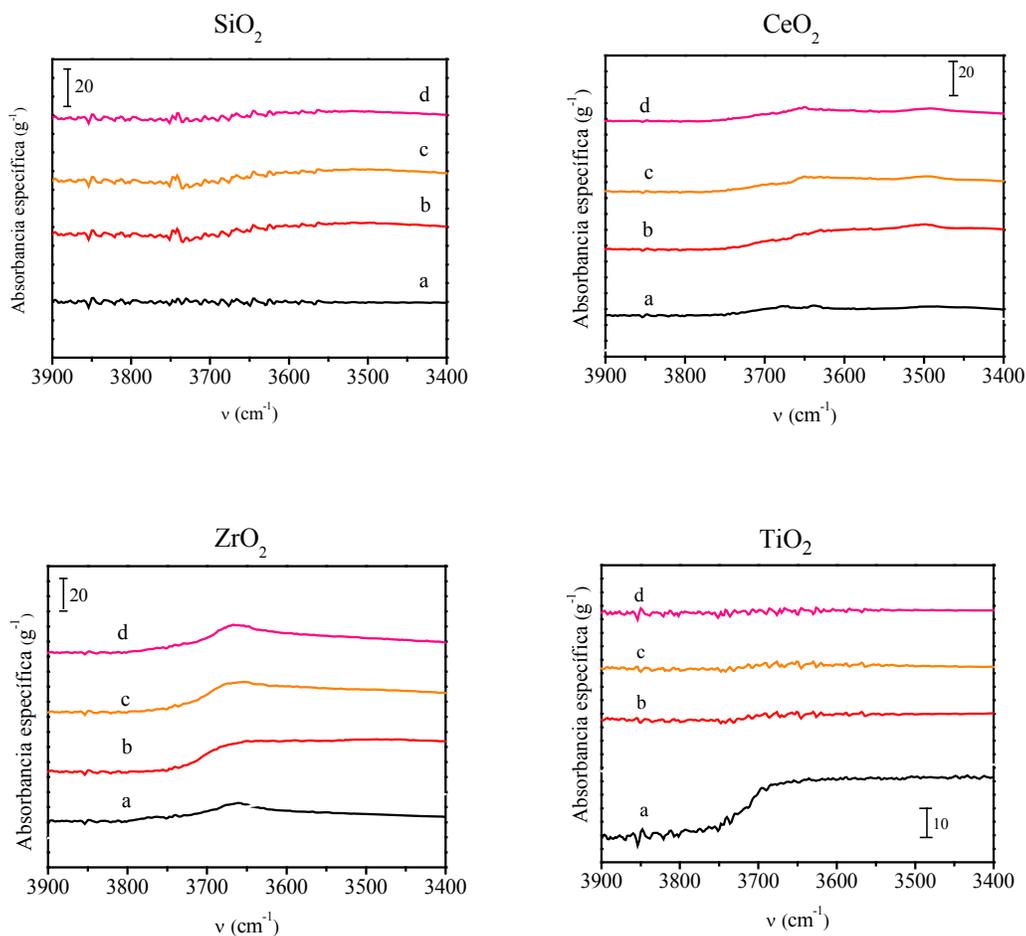


Figura IV.14. Espectros infrarrojos de los soportes en la región de estiramiento del grupo OH para a) matriz evacuada a 450°C y piridina adsorbida a temperatura ambiente y evacuada a b) 25°C, c) 100°C y d) 200°C.

En la *Figura IV.15* se presentan los espectros FT-IR de piridina adsorbida a temperatura ambiente y evacuada a 25, 100 y 200°C (junto a la respectiva señal correspondiente a la matriz), en la zona comprendida entre 1400 y 1700 cm⁻¹. Mediante estos espectros se pudo determinar la naturaleza de los sitios ácidos superficiales de las muestras estudiadas.

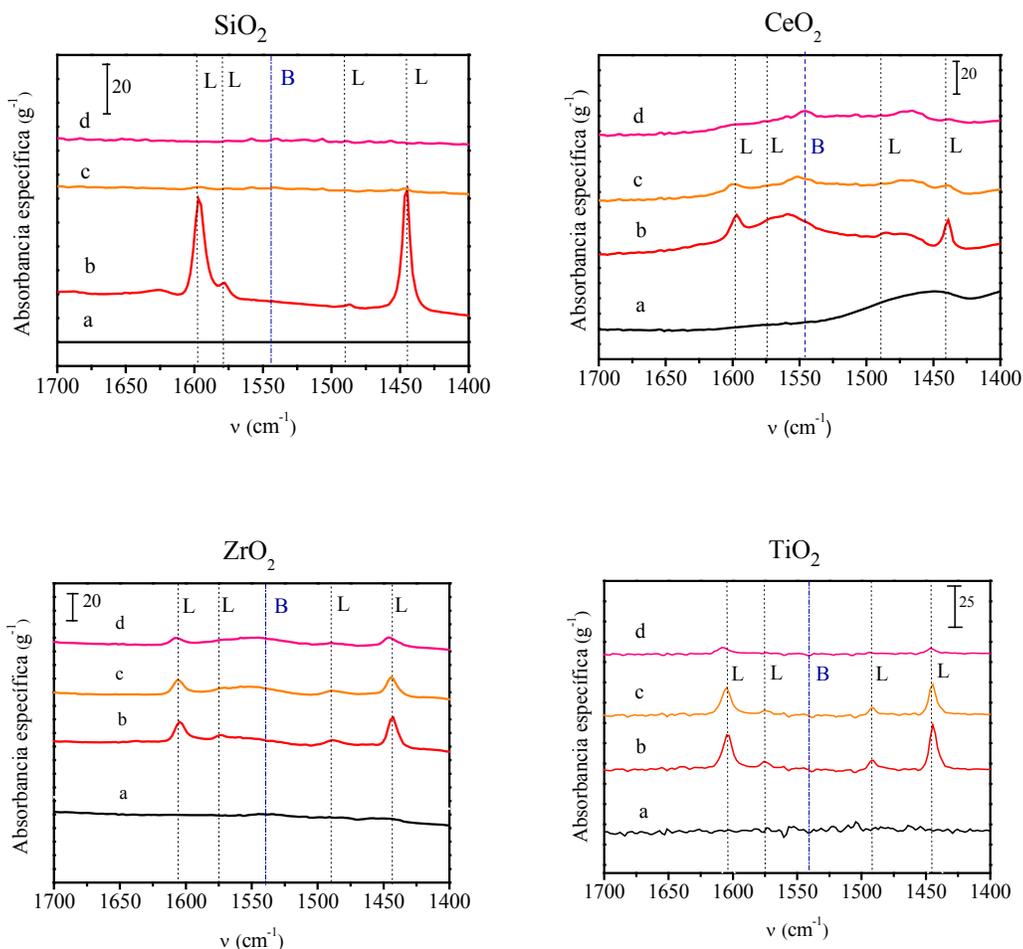


Figura IV.15. Espectros infrarrojos de los soportes en la región $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ para a) matriz evacuada a 450°C y piridina adsorbida a temperatura ambiente y evacuada a b) 25°C , c) 100°C y d) 200°C .

Para SiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 y TiO_2 , en los espectros obtenidos después de haber adsorbido y evacuado la piridina a 25°C (Figura IV.15 – Espectros b) se observan bandas de adsorción a 1605 , 1575 , 1490 y 1444 cm^{-1} características de la adsorción coordinativa de piridina en sitios Lewis [45,46]; mientras que no se observan bandas atribuibles a acidez Brønsted (1540 cm^{-1}).

El espectro obtenido para SiO_2 (Figura IV.14-c) muestra que las bandas correspondientes a los sitios Lewis prácticamente desaparecen después de haber evacuado la piridina adsorbida a 100°C ; mientras que para CeO_2 (Figura IV.14-d) desaparecen después de

evacuar a 200°C. En cambio, después de haber desgasado a 200°C sí se observan bandas correspondientes a sitios Lewis para ZrO_2 y TiO_2 .

IV.2.2.5.c. Conclusiones de la caracterización de acidez de los soportes

Existen marcadas diferencias cualitativas y cuantitativas en la acidez de los óxidos estudiados, según puede inferirse a partir de las experiencias de desorción a temperatura programada de amoníaco preadsorbido a 100°C (DTP-NH₃) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier utilizando piridina como molécula sonda (FT-IR).

La muestra TiO_2 presenta la mayor densidad másica y superficial de sitios ácidos (según DTP-NH₃), siendo esta acidez exclusivamente de tipo Lewis, ya que no se observan en el espectro IR señales de piridina adsorbida sobre sitios de Brønsted. La ZrO_2 es la segunda en orden de densidad de sitios ácidos, medidos por DTP-NH₃, siendo en su totalidad sitios de Lewis (determinado por FT-IR). En base a la temperatura correspondiente a los máximos de la curva de DTP-NH₃, se puede afirmar que la fuerza de los sitios ácidos presentes en la TiO_2 y en ZrO_2 es similar.

Por otra parte, en los perfiles de DTP-NH₃ obtenidos para CeO_2 y para SiO_2 no se observa variación de señal que pueda atribuirse a la desorción de NH₃ lo que indicaría que en estas muestras el amoníaco se encuentra fisisorbido a 100°C. Los espectros de FT-IR obtenidos para CeO_2 muestran que la piridina se adsorbe sobre sitios Lewis que serían débiles ya que cuando la evacuación se hace a temperaturas superiores a 100°C desaparecen las bandas características.

IV.3. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Como se mencionó en el *Capítulo III* el método seleccionado para la preparación de los catalizadores fue el de impregnación a humedad incipiente. Este método es uno de los

menos exigentes en cuanto a características de las sustancias precursoras. El único requisito es que la sal precursora sea soluble en el solvente de impregnación, en este caso agua. Además, es un método rápido y sencillo donde no hay muchas variables que controlar. Sin embargo, se debe tener en cuenta que este método no permite controlar la dispersión metálica siendo lo más difícil de reproducir y si no se agita durante el agregado de la solución el soporte puede resultar impregnado en forma heterogénea.

IV.3.1. Selección de precursores metálicos

En la preparación de los catalizadores se emplearon sales metálicas solubles en agua sin cloro. En la *Tabla IV.6* se detallan los precursores utilizados en la preparación de los catalizadores de Cu, Pd y Pt, independientemente del soporte seleccionado.

Tabla IV.6. Sales metálicas empleadas como precursores en la preparación de catalizadores.	
Metal	Precursor metálico
Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
Pd	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$
Pt	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$

IV.3.2. Secado del soporte impregnado con el precursor

Al finalizar el proceso de impregnación, los soportes húmedos fueron secados en estufa con la finalidad de evaporar el agua presente en las soluciones precursoras y de esta forma dejar depositado los metales en la estructura porosa de los soportes. El proceso de secado en todos los casos duró 12 horas, aproximadamente, y la temperatura a la cual se efectuó fue de 80°C.

IV.3.3. Descomposición térmica de los precursores

Las muestras secadas fueron sometidas a un tratamiento térmico con el objetivo de descomponer los precursores metálicos y llevarlos a su forma de óxidos. Las muestras de Pd y

Pt fueron tratadas a 400°C durante 4 horas en una corriente de aire (60 mL/min) y las muestras de Cu se trataron a 500°C durante 4 horas en una corriente de N₂ (60 mL/min).

IV.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se determinaron las propiedades texturales y fisicoquímicas de los catalizadores obtenidos utilizando distintas técnicas de caracterización. Los estudios realizados permitieron: determinar la superficie específica, identificar las fases cristalinas, determinar el tamaño de los cristalitas de los óxidos presentes, medir la dispersión metálica.

IV.4.1. Superficie específica

En la *Tabla IV.7* se muestran los valores de las superficies específicas de los catalizadores, las cuales fueron determinadas mediante adsorción de N₂ a -196°C y usando el método BET. Si se comparan los valores obtenidos para los catalizadores en la *Tabla IV.7* con los de los soportes (*Tabla IV.3*), se puede apreciar que la impregnación a humedad incipiente no produjo cambios significativos en el área del soporte.

Tabla IV.7. Superficie específica de los catalizadores metálicos.	
Catalizador	Sg (m².g⁻¹)
Cu/SiO ₂	214
Pd/SiO ₂	263
Pt/SiO ₂	253
Cu/CeO ₂	44
Pd/CeO ₂	47
Pt/CeO ₂	41
Cu/ZrO ₂	65
Pd/ZrO ₂	46
Pt/ZrO ₂	45
Cu/TiO ₂	42
Pd/TiO ₂	53
Pt/TiO ₂	56
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	84
Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂	73
Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂	62

IV.4.2. Difracción de rayos X

En la *Figura IV.16* se presentan los espectros de difracción de rayos X (DRX) obtenidos para los catalizadores de Cu calcinados utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$. En la *Tabla IV.8* se presentan las estimaciones de los tamaños de los cristalitas de CuO generados después de la descomposición térmica de los precursores, empleando la ecuación de Debye-Scherrer. En todas las muestras el tamaño medio de los cristalitas fue superior a los 170 Å.

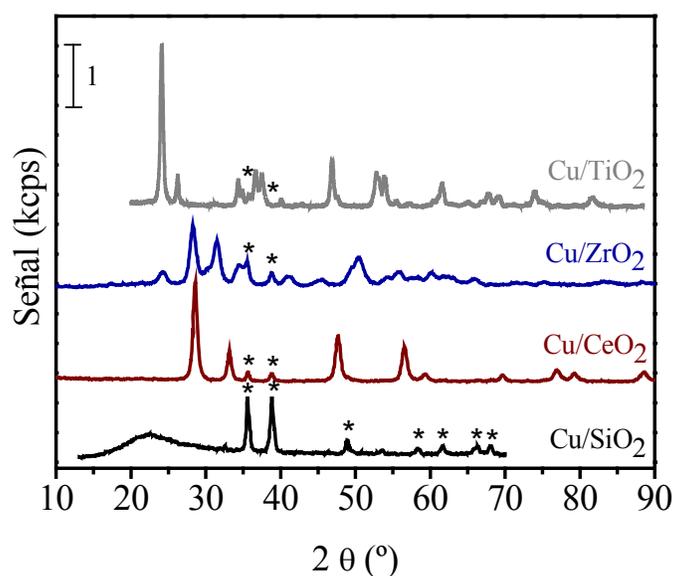


Figura IV. 16. Difractogramas de rayos X de los catalizadores de Cu soportados (*) CuO (ASTM 5-0661). Velocidad de barrido: 2°/min.

Tabla IV.8. Tamaño medio de los cristales de CuO en los catalizadores de Cu.	
Catalizador	Diámetro de cristal de CuO (Å)^a
Cu/SiO ₂	241
Cu/CeO ₂	269
Cu/ZrO ₂	172
Cu/TiO ₂	172

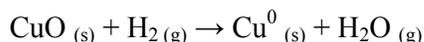
^a Determinado mediante la ecuación de Debye-Scherrer a partir de los datos de DRX.

Los espectros correspondientes a los catalizadores de metales nobles (Pd y Pt) no mostraron picos de difracción a partir de los cuales se pudiera identificar fases cristalinas de metales u óxidos metálicos. Esto puede atribuirse a que la carga metálica de estas muestras es inferior a 1% y/o a que la baja carga metálica origina cristallitos cuyo tamaño es inferior al que esta técnica puede detectar, es decir, menores a 40Å.

IV.4.3. Reducción a temperatura programada (RTP)

Los catalizadores calcinados fueron también caracterizados por reducción a temperatura programada (RTP). Los perfiles obtenidos se muestran en las *Figuras IV.17-21*.

En la *Figura IV.17*, se presentan los perfiles de reducción obtenidos para los catalizadores soportados en SiO₂. En el caso de Cu/SiO₂, se observa un único pico de consumo de H₂ con máximo a 294°C y proveniente de la reducción de la fase CuO [47]:



Con el objetivo de verificar el contenido metálico del catalizador Cu/SiO₂ se realizó la cuantificación del consumo de H₂ empleando la estequiometría anterior. El contenido de Cu calculado resultó ser 10,7%. Este resultado indicaría que la totalidad del cobre presente en la muestra se encuentra como CuO puesto que la carga metálica determinada por espectrometría de absorción atómica fue de 10,28% Cu.

Para la muestra Pd/SiO₂ (*Figura IV.17.c*) se observa un pico negativo cuyo máximo se encuentra alrededor de los 70°C. Karski y col. [48] mencionan que las especies de óxidos de Pd se reducen a temperatura subambiente por lo que no muestran señales de consumo de H₂ a temperaturas elevadas. Además, el Pd tiene capacidad para formar hidruros en condiciones normales. En base a esto, el pico de desorción que muestra el perfil de reducción del catalizador Pd/SiO₂ puede atribuirse a la descomposición de la fase β-PdH.

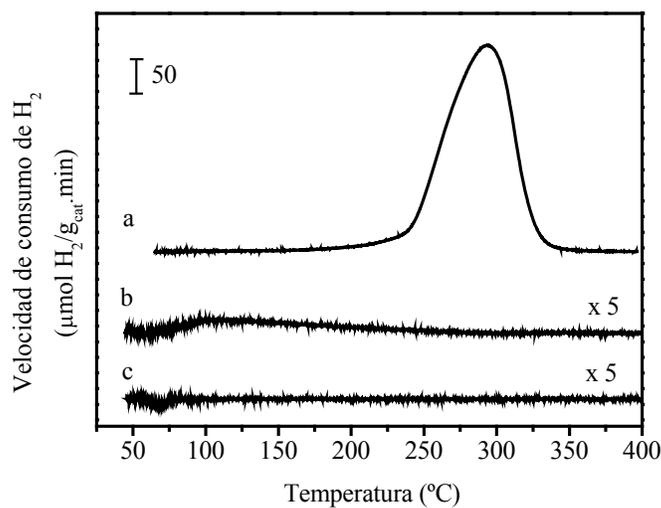
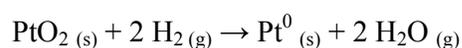


Figura IV.17. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados en SiO₂: (a) Cu/SiO₂, (b) Pt/SiO₂, (c) Pd/SiO₂. Velocidad de calentamiento: 10°C/min, H₂ (5%)/Ar, Caudal: 50 mL/min, Masa de catalizador: 150 mg.

Por otro lado, la muestra Pt/SiO₂ (*Figura IV.17.b*) muestra un máximo a 100°C. Consistente con lo informado en bibliografía [49], este pico corresponde a la reducción del PtO₂ según:



La *Figura IV.18* muestra los perfiles de reducción obtenidos para los catalizadores soportados en CeO₂. El perfil de Cu/CeO₂ (*Figura IV.18.a*) se caracteriza por tener un pico principal alrededor de 200°C y un hombro a menor temperatura ($\cong 180^\circ\text{C}$). La presencia de dos picos de reducción ha sido informada en varios trabajos [50-52] proponiendo la presencia de dos especies reducibles en este tipo de catalizadores. El hombro representa la reducción de partículas de CuO finamente divididas que se hallan interactuando con el CeO₂; mientras que el pico a mayor temperatura se asigna a la reducción de CuO *bulk*. La presencia de Cu promueve la reducción de CeO₂ superficial a menores temperaturas ya que el consumo de H₂

si los picos sólo fueran atribuibles a CuO debería ser $2173 \mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$; sin embargo, el consumo calculado de H_2 fue $2393 \mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$.

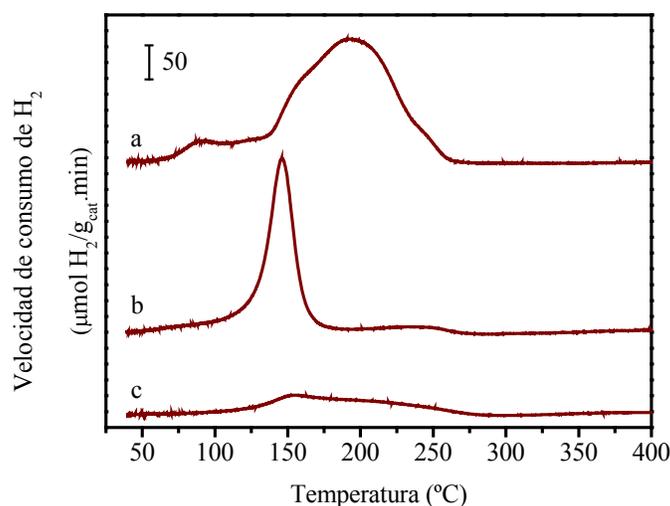


Figura IV.18. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados en CeO_2 : (a) Cu/CeO_2 , (b) Pd/CeO_2 , (c) Pt/CeO_2 . Velocidad de calentamiento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, H_2 (5%)/Ar, Caudal: $50 \text{ mL}/\text{min}$, Masa de catalizador: 150 mg .

El consumo de H_2 calculado a partir de los perfiles de reducción correspondientes a Pd/CeO_2 (Figura IV.18.b) y a Pt/CeO_2 (Figura IV.18.c) es varias veces el requerido para reducir a las especies PdO y PtO_2 , respectivamente. Por lo tanto, el consumo de H_2 no sólo se atribuye a la reducción de los óxidos metálicos sino también a la reducción de CeO_2 superficial. De lo anterior, se deduce que Pd y Pt también promueven la reducción del CeO_2 superficial, que para el soporte sin impregnar ocurre casi a 500°C , produciendo el corrimiento del pico a temperaturas inferiores. Para Pd/CeO_2 la temperatura del pico de reducción es a 150°C , y para Pt/CeO_2 el máximo de reducción es a 160°C .

En las experiencias de RTP realizadas para los catalizadores soportados en ZrO_2 se obtuvieron los perfiles que se muestran en la Figura IV.19. Para Cu/ZrO_2 (Figura IV.19.a) se

aprecian dos picos de reducción a 150 y 247°C, respectivamente. El pico a menor temperatura corresponde a la reducción de CuO altamente disperso y el de mayor temperatura a la reducción de CuO *bulk*. En base al perfil obtenido, se determinó que el consumo de H₂ se corresponde con un contenido metálico total de 9,6% Cu; mientras que el catalizador fue preparado para que su carga de Cu sea de 10%.

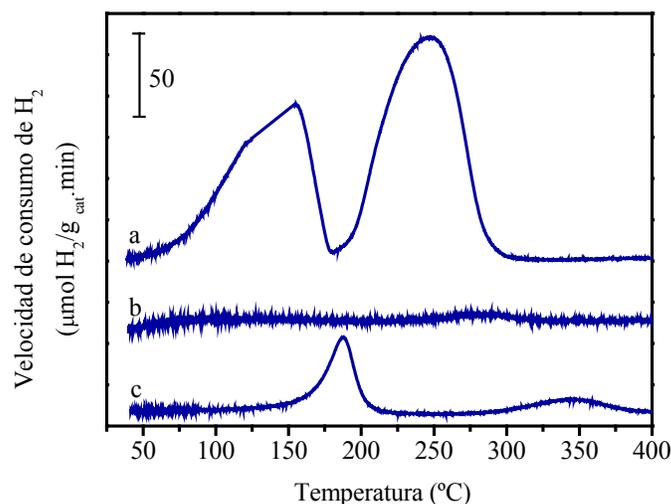


Figura IV.19. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados en ZrO₂: (a) Cu/ZrO₂, (b) Pd/ZrO₂, (c) Pt/ZrO₂. Velocidad de calentamiento: 10°C/min, H₂ (5%)/Ar, Caudal: 50 mL/min, Masa de catalizador: 150 mg.

En el perfil correspondiente a Pd/ZrO₂ (*Figura IV.19.b*) la evolución de la señal a bajas temperaturas sugiere la presencia de un pico negativo lo que puede atribuirse a la descomposición de PdH. Notablemente, alrededor de 280°C se advierte el máximo correspondiente a un consumo de H₂. Esto coincide con lo observado por Shen y col. [53] y se asigna a la reducción de partículas pequeñas de PdO. Es muy probable que la reducción de estas partículas pequeñas, que interactúan fuertemente con el soporte, sean más difíciles de reducir a bajas temperaturas.

En el perfil obtenido para la zirconia impregnada con Pt (*Figura IV.19.c*) se distinguen dos picos a 187 y 342°C, respectivamente. El pico a menor temperatura puede atribuirse no sólo a la reducción del PtO₂ sino también a la reducción de la ZrO₂ superficial, puesto que el consumo de H₂ es superior al correspondiente si se tratara únicamente de óxido de platino. El pico a mayor temperatura se debe a la reducción del soporte.

Los perfiles de RTP de los catalizadores Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ se muestran en *Figura IV.20*. La incorporación de Pt en los óxidos mixtos, al igual que en el catalizador Pt/CeO₂, produce el corrimiento del pico correspondiente a la reducción de la ceria superficial ($\cong 500^\circ\text{C}$) a temperaturas inferiores en el rango 100-300°C. Esto también ha sido informado en trabajos previos [5,44]. En todos los casos, el pico de reducción que se encuentra en el rango 100-300°C corresponde tanto a la reducción de PtO₂ conjuntamente con capas superficiales del soporte. En efecto, los consumos de H₂ calculados a partir de estos perfiles han sido siempre superiores a los estimados para la reducción de los óxidos metálicos.

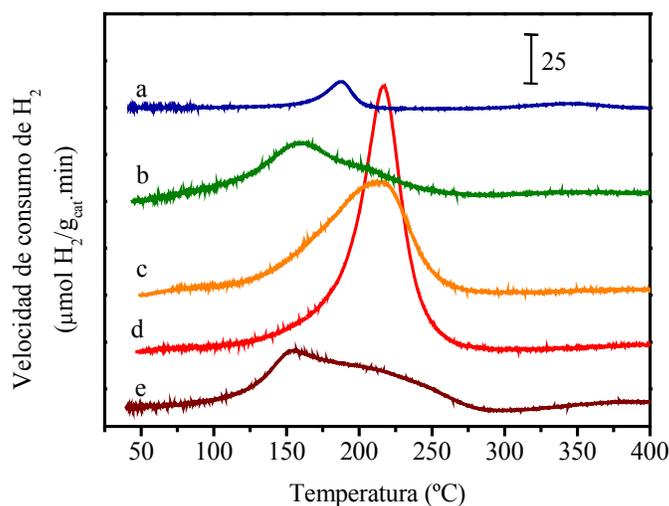


Figura IV.20. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂: (a) Pt/ZrO₂; (b) Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂; (c) Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂; (d) Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂; (e) Pt/CeO₂. Velocidad de calentamiento: 10°C/min, H₂ (5%)/Ar, Caudal: 50 mL/min, Masa de catalizador: 150 mg.

En las experiencias de RTP realizadas con los catalizadores soportados en TiO_2 se obtuvieron los perfiles de la *Figura IV.21*. Para el caso particular Cu/TiO_2 (*Figura IV.21.a*), se observa un máximo alrededor de 210°C con un hombro a 140°C . Según bibliografía [54], el pico a mayor temperatura está asociado a partículas de CuO que tienen poca o ninguna interacción con el soporte. El pico a menor temperatura podría deberse a partículas de CuO interactuando con el soporte. El consumo de H_2 total, calculado a partir del perfil de reducción, corresponde a un contenido de Cu de $10,9\%$, valor superior al esperado (10% Cu).

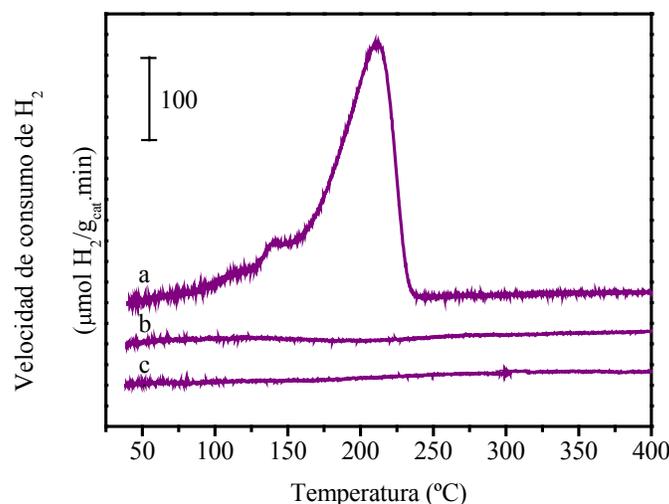


Figura IV.21. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores soportados en TiO_2 : (a) Cu/TiO_2 , (b) Pd/TiO_2 , (c) Pt/TiO_2 . Velocidad de calentamiento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, H_2 (5%)/ Ar , Caudal: $50\text{ mL}/\text{min}$, Masa de catalizador: 150 mg .

Con respecto a las muestras Pd/TiO_2 y Pt/TiO_2 (*Figuras IV.21.b y c*), no se aprecian picos de consumo de H_2 definidos. Sin embargo, el cambio de color observado en las muestras después de las experiencias pone de manifiesto la reducción de las mismas. Ambos catalizadores cambiaron de blanco a gris después de terminadas las experiencias de RTP. Para

Pt/TiO₂, como se verá más adelante en el *Capítulo V*, el pretratamiento realizado antes de la experiencia de RTP incide notoriamente en los perfiles de reducción obtenidos. En base a lo observado para Pt/SiO₂ por Oudenhuijzen y col.[55] se podría inferir que el PtO₂ se reduce durante la calcinación de la muestra debido a la formación de NH₃ o NO_x.

IV.4.4. Quimisorción selectiva de gases

La quimisorción selectiva de gases es un método simple y brinda información sobre la dispersión de la fase metálica soportada. La dispersión es la relación de átomos metálicos superficiales a átomos metálicos totales en una muestra. En la determinación de la dispersión metálica de los catalizadores preparados se emplearon H₂, CO y N₂O dependiendo del metal soportado.

La dispersión del Pt se determinó a partir de la quimisorción de H₂. Para las muestras Pt/SiO₂, Pt/ZrO₂ y Pt/TiO₂ los valores fueron obtenidos por quimisorción de H₂ a temperatura ambiente por el método de la doble isoterma; mientras que, para Pt/CeO₂ y Pt soportado en los óxidos mixtos la determinación se realizó por quimisorción por pulsos de H₂ a -50°C. En el caso de estas últimas muestras, si la medición se efectúa a temperatura ambiente, el H₂ se disocia en el Pt generando especies H que luego difunden en el soporte (*spillover* de H₂), por lo que el consumo de hidrógeno es mayor [56]. Al realizar la adsorción de H₂ a baja temperatura, estas especies H se inmovilizan y se logra determinar el volumen de H₂ quimisorbido solamente por el Pt.

La dispersión del Pd no se determinó con H₂ debido a que a temperatura ambiente se forman hidruros de Pd [57]. De esta manera, la dispersión metálica en las muestras Pd/SiO₂, Pd/ZrO₂ y Pd/TiO₂ se obtuvieron por quimisorción de CO a temperatura ambiente, por el método de la doble isoterma. En cambio, para Pd/CeO₂ no se hizo de esta manera porque, en presencia de CeO₂, el CO forma carbonatos [58]. El cálculo de la dispersión para este

catalizador se determinó por quimisorción de H₂ mediante la técnica de pulsos a baja temperatura (-50°C).

No es conveniente determinar la dispersión metálica en catalizadores de Cu mediante quimisorción de H₂ debido a que este se quimisorbe débil y reversiblemente sobre dicho metal [59]. Asimismo, hay incertidumbre en relación a la estequiometría que debe aplicarse tanto cuando se usan H₂ o CO. En consecuencia, en este trabajo de tesis la determinación de la dispersión metálica en catalizadores de Cu se realizó mediante la descomposición de N₂O a 90°C [60].

En la *Tabla IV.9* se presentan los valores de dispersión metálica (D_M) obtenidos para los catalizadores de Pt y Pd y el diámetro de cristalito metálico calculado a partir de los resultados de quimisorción y utilizando un modelo de partícula cúbica (densidad superficial de átomos utilizada: $1,5 \cdot 10^{15}$ átomos/cm²). En la misma tabla se muestran los valores de dispersión metálica calculados para los catalizadores de Cu.

Como se observa en la *Tabla IV.9*, se obtuvieron catalizadores con un rango amplio de dispersión metálica. Los catalizadores de Cu presentan los menores valores de dispersión metálica. Esto se relaciona con el elevado contenido metálico de estas muestras (10%) y con la preparación de los mismos por el método de impregnación a humedad incipiente.

En lo que respecta a los catalizadores de Pd los resultados de dispersión oscilan entre 24 y 77% y los tamaños de partícula de Pd entre 13 y 44 Å.

Los valores de dispersión obtenidos para los catalizadores de Pt varían entre 13 y 73%, mientras que los tamaños de partícula oscilan entre 14 y 77Å.

Tabla IV.9. Dispersión metálica y diámetro de partícula determinada por quimisorción de H₂, CO y N₂O.

Catalizador	Dispersión metálica, D _M (%)	Diámetro de partícula (Å) ^a
Cu/SiO ₂	2 ^b	-
Pd/SiO ₂	24 ^c	42
Pt/SiO ₂	52 ^d	19
Cu/CeO ₂	25 ^b	-
Pd/CeO ₂	77 ^e	13
Pt/CeO ₂	37 ^e	27
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	40 ^e	25
Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂	56 ^e	18
Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂	46 ^e	22
Cu/ZrO ₂	3 ^b	-
Pd/ZrO ₂	27 ^c	37
Pt/ZrO ₂	73 ^d	14
Cu/TiO ₂	ND	-
Pd/TiO ₂	29 ^c	34
Pt/TiO ₂	13 ^d	77

^a Calculado a partir de los resultados de quimisorción y utilizando modelo de partícula cúbica.

^b Determinado por descomposición de N₂O a 90°C.

^c Determinado mediante quimisorción volumétrica estática de CO a temperatura ambiente.

^d Determinado mediante quimisorción volumétrica estática de H₂ temperatura ambiente.

^e Determinada mediante quimisorción de H₂ por pulsos a -50°C.

ND: No determinado.

IV.5. PUESTA EN MARCHA DE LA REACCIÓN Y EXPERIMENTOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA PRELIMINARES

Como se mencionó en el *Capítulo III*, los ensayos catalíticos presentados en esta Tesis se desarrollaron en dos sistemas de reacción diferentes. Las pruebas iniciales se realizaron en un equipo con recirculación; mientras que, los estudios cinéticos se efectuaron en un equipo de flujo continuo.

Para realizar las pruebas de actividad catalítica se seleccionaron las condiciones de reacción en base a la bibliografía disponible. Cabe destacar que en la mayoría de los trabajos la concentración de la mezcla reaccionante difiere en gran medida de la que posee el reformado empleado en las celdas de combustible, esto es, 10% CO, 22% H₂O, 6% CO₂, 43% H₂ y 19% N₂.

La puesta en marcha de la reacción se realizó fijando en primera instancia las condiciones operativas en base a datos del sistema reaccionante (termodinámica de la reacción, composición de la alimentación, temperatura, presión, etc.). A partir de los resultados obtenidos en las experiencias de reducción a temperatura programada se adoptaron las condiciones de activación de los catalizadores. Las experiencias de reacción se deben realizar en condiciones de control químico, motivo por el cual se llevaron a cabo ensayos que permitieran asegurar la ausencia de fenómenos de resistencia a la transferencia de masa tanto interna como externa. También, se verificó la repetibilidad de las mediciones de actividad catalítica.

IV.5.1. Equipo con recirculación

Los ensayos catalíticos se efectuaron en el reactor con recirculación descrito en el *apartado III.4.1*. La concentración de la mezcla reaccionante utilizada fue 3% CO, 3% H₂O/N₂ y la temperatura de reacción 250°C.

La reducción de las muestras fue hecha *in situ* durante 1½ hora en una mezcla de 30% H_2/N_2 (200 mL/min).

A continuación se presentan los ensayos donde se verifica la ausencia de transferencia de masa y la repetibilidad de las experiencias realizadas en las mismas condiciones. Estos ensayos iniciales se realizaron utilizando un catalizador comercial $CuO/ZnO/Al_2O_3$, denominada ICI-52-1. Las características de este catalizador se presentan en la *Tabla IV.10*.

Tabla IV.10. Características del catalizador ICI-52-1.			
Composición (%)			Sg (m²/g)
CuO	ZnO	Al₂O₃	
42,1	56,8	6,3	42

IV.5.1.1. *Transferencia de masa externa o interpartícula (TME)*

A los fines de identificar las condiciones de operación en las cuales no existen limitaciones difusionales por transferencia de masa externa se realizaron experiencias variando el caudal de la mezcla reaccionante y manteniendo constante el tiempo de residencia.

En la *Figura IV.22* se muestran los perfiles temporales de conversión de CO para los distintos caudales de recirculación de la mezcla gaseosa, mientras que en la *Figura IV.23* se representa la velocidad de reacción inicial obtenida en función del caudal de recirculación.

De la observación de la *Figura IV.22* se concluye que para caudales superiores a 250 mL/min las curvas de conversión de CO coinciden. Además, de la *Figura IV.23* se deduce que para valores inferiores a 250 mL/min, la velocidad inicial de reacción descende, indicando la aparición de limitaciones a la transferencia de masa interpartícula. Por tal motivo, se adoptó 330 mL/min como caudal de recirculación para los ensayos catalíticos posteriores.

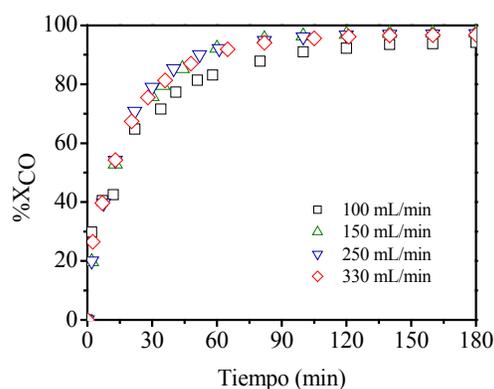


Figura IV.22. Perfiles temporales de conversión de CO para diferentes caudales de mezcla reaccionante (250°C; ICI-52-1, 50 mg; 3%CO/3% H₂O/N₂; d_p: 0,147-0,417 mm).

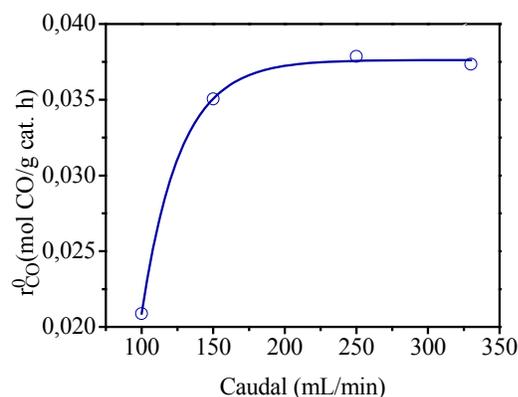


Figura IV.23. Velocidades iniciales de cambio de CO en función del caudal de recirculación de la mezcla gaseosa (250°C; ICI-52-1, 50 mg; 3%CO/3% H₂O/N₂).

IV.5.1.2. Transferencia de masa interna o intrapartícula (TMI)

Una vez seleccionado un caudal que asegure que no existen limitaciones por transferencia de masa externa, se efectúan experiencias catalíticas, en idénticas condiciones, variando el diámetro medio de partícula del catalizador (d_p) con el fin de investigar la influencia de la transferencia de masa intrapartícula.

Los resultados de la *Figura IV.24* muestran que los perfiles temporales de conversión de CO son prácticamente los mismos cuando el tamaño de partícula es inferior a 0,147 mm, lo cual indica que la reacción ocurre en régimen de control químico. En la *Figura IV.25* se presentan los valores de velocidades iniciales de cambio de CO en función del diámetro medio de partícula (d_p), en la misma también se observa que para tamaños de partícula inferiores a 0,417 mm la velocidad de reacción inicial permanece constante. En base a estos resultados, se adoptó un rango de tamaño de partícula de 0,417 - 0,147 mm correspondiente a un rango en la escala de tamices Tayler 35-80 mesh.

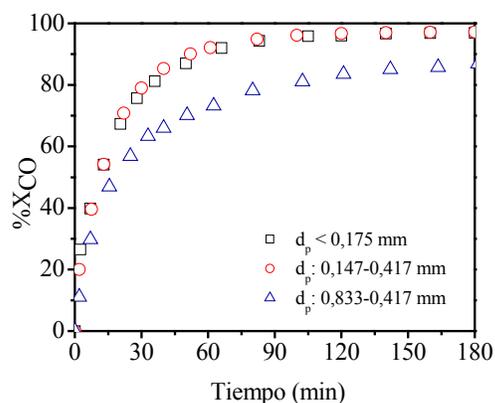


Figura IV.24. Perfiles temporales de conversión de CO para diferentes caudales de mezcla reaccionante (250°C; ICI-52-1, 50 mg; 3%CO/3% H₂O/N₂, 330 mL/min).

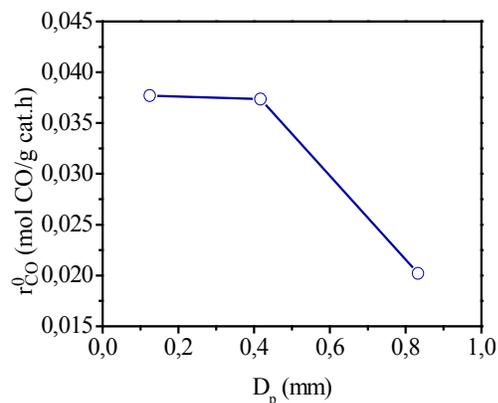


Figura IV.25. Velocidades iniciales de cambio de CO en función del diámetro medio de partícula (250°C; ICI-52-1, 50 mg; 3%CO/3% H₂O/N₂, 330 mL/min).

IV.5.1.3. Repetibilidad de las experiencias

Los resultados obtenidos para establecer la repetibilidad de los ensayos catalíticos se muestran en la *Figura IV.26*. Las diferentes experiencias de actividad catalítica llevadas a cabo en las mismas condiciones con el mismo catalizador (ICI-52-1) fueron coincidentes. Esto indica que los ensayos de actividad catalítica en el equipo con recirculación son repetitivos.

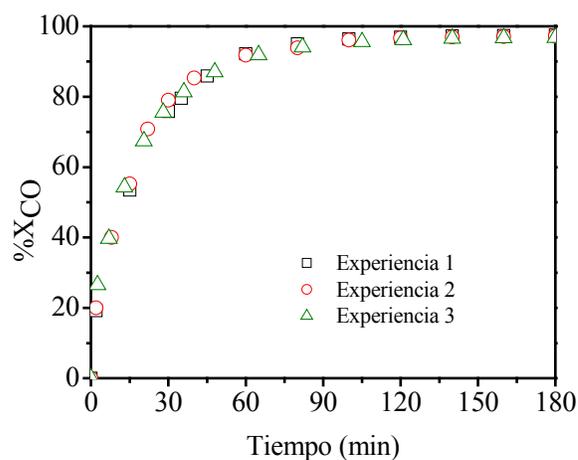


Figura IV.26. Verificación de la repetibilidad de los ensayos de actividad catalítica (250°C; ICI-52-1, 50 mg; 3%CO/3% H₂O/N₂; d_p : 0,417 - 0,147 mm).

IV.5.2. Equipo de flujo continuo

Las experiencias de actividad catalítica se llevaron a cabo a 250°C y a presión atmosférica en un reactor de vidrio de 8 mm de diámetro interno empleando una masa de aproximadamente 50 mg de catalizador. La composición de la alimentación fue de 3% CO, 3% H₂O y se completó con N₂

Antes de efectuar los ensayos de actividad, los catalizadores fueron activados por reducción *in situ*. La activación se llevó a cabo en una corriente de 50 mL/min de H₂ durante 1½ hora.

Las experiencias para comprobar la ausencia de problemas difusivos y la repetibilidad de resultados cuando se opera bajo idénticas condiciones fueron realizadas con el catalizador preparado Pt/CeO₂.

IV.5.2.1. Transferencia de masa externa o interpartícula (TME)

Para determinar la influencia de la transferencia de masa externa se efectuaron experiencias variando el caudal de la alimentación y manteniendo constante el tiempo de residencia. Los resultados presentados en las *Figuras IV.27* y *IV.28* demuestran que el comportamiento catalítico es similar en todas las experiencias realizadas, por lo que trabajando con un caudal de 330 mL/min no existen problemas de transferencia de masa externa.

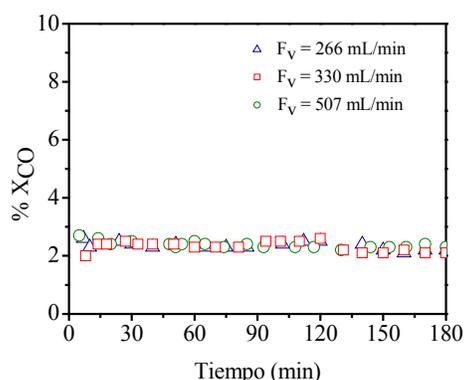


Figura IV.27. Perfiles temporales de conversión de CO para diferentes caudales de mezcla reaccionante (250°C; Pt/CeO₂, W/F⁰_{CO}: 2,14 g.h/mol; 3%CO/3% H₂O/N₂).

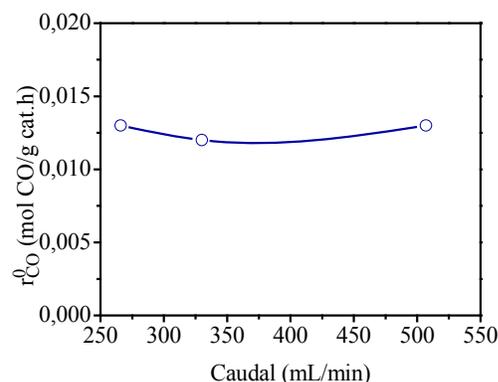


Figura IV.28. Velocidades iniciales de cambio de CO en función del caudal de la mezcla gaseosa (250°C; Pt/CeO₂, W/F⁰_{CO}: 2,14 g.h/mol; 3%CO/3% H₂O/N₂).

IV.5.2.2. Transferencia de masa interna o intrapartícula

Con el fin de investigar la influencia de la transferencia de masa intrapartícula, se realizaron experiencias de actividad catalítica, en idénticas condiciones, variando únicamente el tamaño de partícula. Los resultados obtenidos se presentan en la *Figura IV.29*, en la misma se observa que la conversión de CO prácticamente no varió en el rango de partícula estudiado, por lo que se puede aseverar que no existe resistencia a la transferencia de masa interna. En base a estos resultados, se adoptó un rango de tamaño de partícula de 0,417 - 0,147 mm (35-80 mesh).

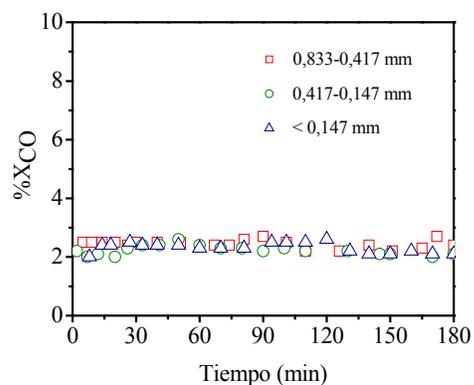


Figura IV.29. Perfiles temporales de conversión de CO para diferentes diámetros de partícula (250°C; Pt/CeO₂, 50 mg; 3%CO/3% H₂O/N₂, 330 mL/min).

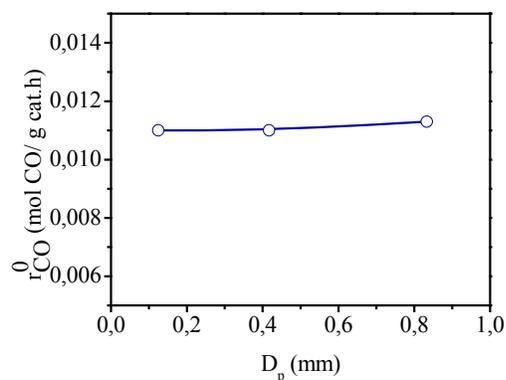


Figura IV.30. Velocidades iniciales de cambio de CO en función del diámetro medio de partícula (250°C; Pt/CeO₂, 50 mg; 3%CO/3% H₂O/N₂).

IV.5.2.3. Repetibilidad de las experiencias

Para verificar la repetibilidad de las experiencias de actividad catalítica se realizaron ensayos utilizando el mismo catalizador, Pt/CeO₂, en las mismas condiciones. Como se observa en las *Figura IV.31* los valores de conversión de CO obtenidos fueron prácticamente los mismos, lo que demuestra que las experiencias de actividad catalítica son reproducibles.

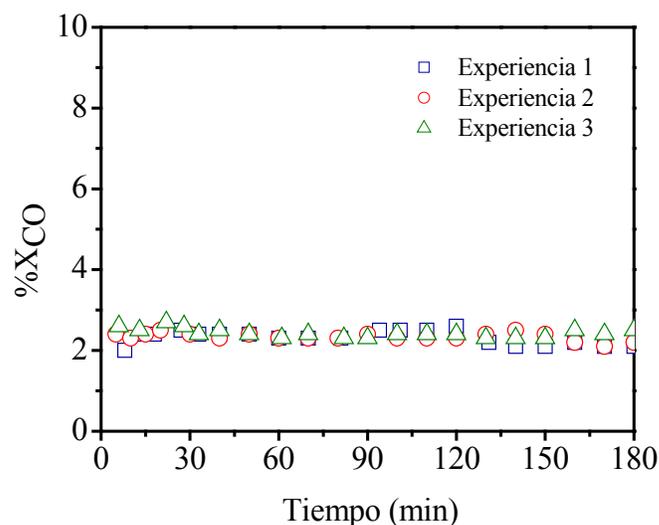


Figura IV.31. Verificación de la repetibilidad de los ensayos de actividad catalítica ($T_{\text{reacción}}$: 250°C; Masa de cat. Pt/CeO₂: 50 mg; 3%CO/3% H₂O/N₂; d_p : 0,417 - 0,147 mm).

IV.6. SELECCIÓN DE FORMULACIONES CATALÍTICAS

Las pruebas de actividad para seleccionar los catalizadores más activos en la reacción WGS se realizaron en el equipo con recirculación. Las condiciones empleadas fueron las mencionadas en el *apartado IV.5.1*, la temperatura de reacción 250°C y el caudal 330mL/min.

IV.6.1. Evaluación catalítica de los soportes seleccionados

Todos los soportes utilizados fueron evaluados en las condiciones de reacción mencionadas en el *apartado IV.5.1* y en ningún caso se observó conversión de CO. Por lo tanto, se puede afirmar que en dichas condiciones es necesaria la presencia de sitios metálicos que catalicen la reacción.

IV.6.2. Evaluación catalítica de los catalizadores en el equipo de recirculación

En la *Figura IV.32* se muestran los perfiles temporales de conversión de CO para los catalizadores de Cu, Pd y Pt soportados en SiO₂, CeO₂, ZrO₂ y TiO₂. En la *Tabla IV.10* se presentan los valores de velocidad inicial, r_{CO}^0 (mol CO/g_{cat}·h), velocidad específica inicial de reacción, $r_{CO}^{0'}$ (mol CO/ g_{metal}·h), y velocidad intrínseca inicial de reacción, N_{CO}^0 (h⁻¹), calculadas para los catalizadores.

Para los catalizadores soportados en SiO₂, la actividad considerada como la velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador, r_{CO}^0 , sigue el orden: Cu > Pt > Pd. Dadas las diferencias de carga, si se considera la velocidad inicial por gramo de metal, la actividad sigue el orden: Pt > Pd > Cu. En la *Tabla IV.11* también se detallan los valores de velocidad de reacción intrínseca (N_{CO}^0), de estos se deduce que la actividad por sitio metálico es mayor para el Pt, seguido por Pd y Cu.

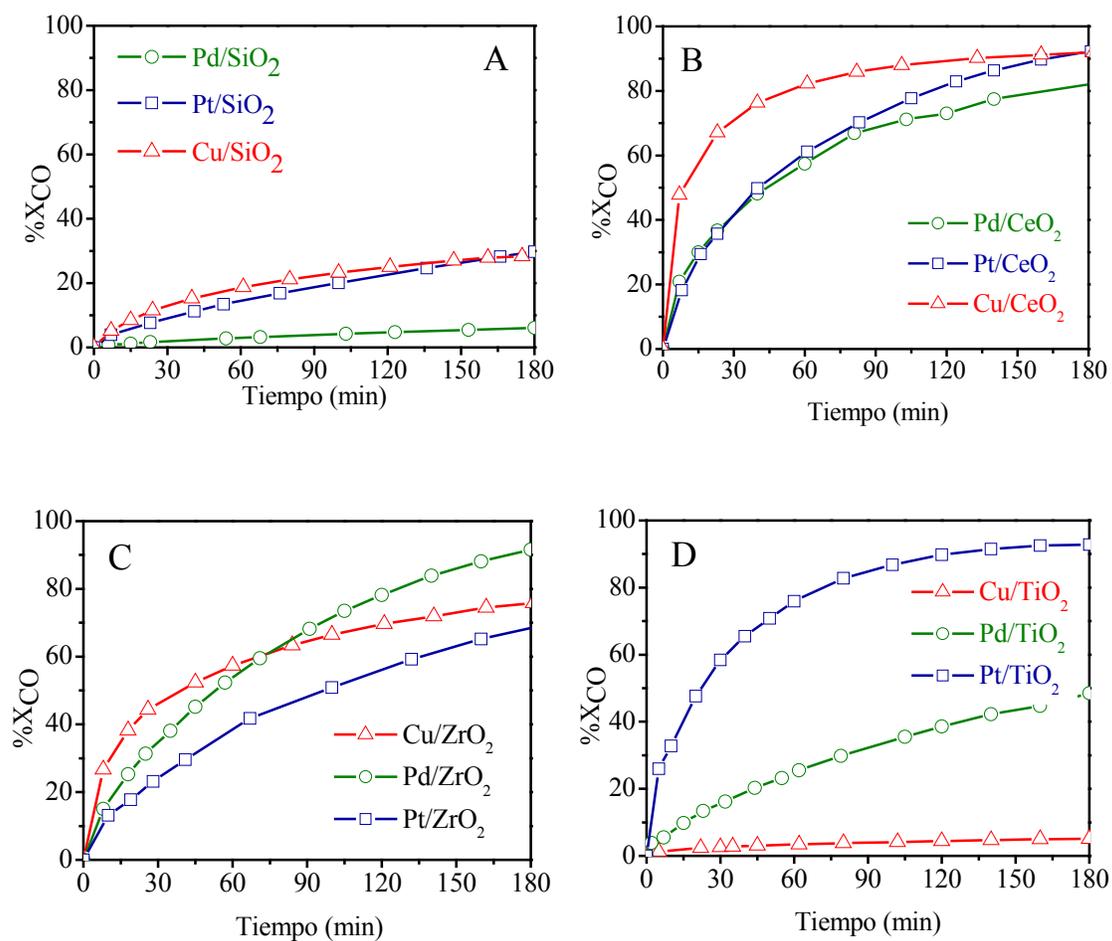


Figura IV.32. Actividad catalítica de los catalizadores soportados en (A) SiO₂, (B) CeO₂, (C) ZrO₂ y (D) TiO₂ (ER, 250°C; 50 mg; 3%CO/3% H₂O/N₂).

Tabla IV.11. Evaluación catalítica de los catalizadores soportados en SiO₂, CeO₂, ZrO₂ y TiO₂ – ER.

Catalizador	%X _{CO} (3 h)	r _{CO} ⁰ (mol CO/ g _{cat} .h)	r _{CO} ^{0'} (mol CO/ g _{metal} .h)	N _{CO} ⁰ (h ⁻¹)
Cu/SiO ₂	28,6	0,0029	0,028	88
Pd/SiO ₂	6,1	0,0008	0,286	126
Pt/SiO ₂	29,7	0,0028	0,641	240
Cu/CeO ₂	91,9	0,022	0,225	57
Pd/CeO ₂	82,4	0,010	3,464	461
Pt/CeO ₂	92,3	0,010	2,440	1304
Cu/ZrO ₂	75,8	0,012	0,119	252
Pd/ZrO ₂	91,6	0,008	2,846	1051
Pt/ZrO ₂	68,4	0,005	1,207	323
Cu/TiO ₂	5,1	0,001	0,009	-
Pd/TiO ₂	18,5	0,007	2,333	856
Pt/TiO ₂	92,8	0,016	3,249	4876

En cuanto a los catalizadores soportados en CeO₂, la actividad por sitio metálico para las muestras de Pt y Pd es un orden superior a la obtenida para Cu. No se observa la misma tendencia en los catalizadores soportados en ZrO₂, donde la velocidad inicial intrínseca disminuye según: Pd > Pt > Cu. La tendencia observada para los catalizadores soportados en TiO₂ es la misma que para aquellos soportados en CeO₂ y SiO₂: Pt > Pd > Cu. Es importante destacar que para Pt/TiO₂ la velocidad intrínseca es mucho más elevada que cualquiera de los otros catalizadores ensayados (*Tabla IV.11*).

Los resultados mostrados tanto en la *Figura IV.32* como en la *Tabla IV.11* muestran una notable incidencia de la naturaleza del soporte en la reacción. La mayoría de los catalizadores soportados en óxidos reducibles, independientemente del metal, son más activos que los soportados en SiO₂. Como se mencionó en el *apartado IV.6.1*, los soportes empleados demostraron no tener actividad cuando fueron ensayados a 250°C, lo cual demostraría que a

dicha temperatura se requiere de sitios metálicos para llevar a cabo la reacción. Por otra parte, el hecho de que los catalizadores soportados en un soporte inerte como SiO_2 presenten actividad, aunque muy baja comparada con aquellos soportados en óxidos reducibles, evidencia que los metales Cu, Pd y Pt pueden promover la reacción por sí mismos.

De los resultados de velocidad intrínseca de reacción (*Tabla IV.11*) se deduce que el metal que mejor se comporta en la mayoría de los soportes para llevar a cabo la reacción WGS es el Pt. En base a esto y a diversos antecedentes bibliográficos que sugieren que los óxidos mixtos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ mejoran el comportamiento catalítico de Pt/ CeO_2 incrementando la reducibilidad de Ce^{4+} a Ce^{3+} y mejorando su estabilidad térmica [35], se realizaron experiencias utilizando los catalizadores Pt/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ para corroborar la efectividad de esta afirmación. En la *Figura IV.33* se presentan los perfiles temporales obtenidos en el equipo de recirculación para las muestras de Pt soportado en los óxidos mixtos comparados con los correspondientes a Pt soportado sobre los óxidos puros: CeO_2 y ZrO_2 .

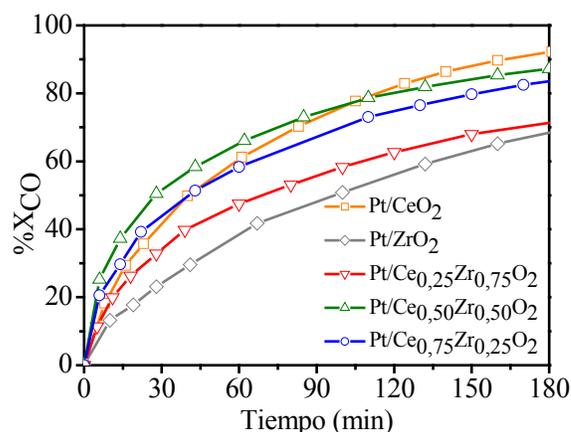


Figura IV.33. Conversión en función del tiempo para los catalizadores Pt/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (250°C; 50 mg; 3%CO/3% $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$).

En la *Tabla IV.12* presentan los resultados de conversión de CO después de 3 horas de reacción, $\%X_{\text{CO}}$; velocidad inicial, r_{CO}^0 (mol CO/g_{cat}.h); velocidad específica inicial de reacción, r_{CO}^0 (mol CO/g_{metal}.h); y velocidad intrínseca inicial de reacción, N_{CO}^0 (h⁻¹).

calculados para los catalizadores de Pt soportados en los óxidos mixtos. De las curvas de conversión (*Figura IV.33*) y considerando los valores de velocidad inicial de reacción (r_{CO}^0) (*Tablas IV.11 y IV.12*) se deduce que la incorporación de 25-50% de Zr en la estructura del CeO_2 mejora inicialmente la actividad cuando se la compara con Pt/ CeO_2 . Sin embargo, los valores de actividad por sitio obtenidos para las muestras Pt/óxidos mixtos no son muy diferentes entre sí.

Tabla IV.12. Evaluación catalítica de los catalizadores de Pt soportados en óxidos mixtos.

Catalizador	%X _{CO} (3 h)	r_{CO}^0 (mol CO/ g _{cat} .h)	$r_{CO}^{0'}$ (mol CO/ g _{Pt} .h)	N _{CO} (h ⁻¹)
Pt/ZrO ₂	68,4	0,005	1,207	323
Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂	68,4	0,010	2,585	1096
Pt/Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂	71,9	0,013	3,315	1154
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	83,5	0,012	3,165	1544
Pt/CeO ₂	92,3	0,010	2,440	1304

IV.6.3. Evaluación catalítica de los catalizadores en el equipo de flujo continuo

Los mismos catalizadores que fueron probados en WGS en el equipo con recirculación también fueron ensayados en el equipo de flujo continuo. En este caso, los resultados de velocidad de reacción se calcularon considerando que se trata de un reactor diferencial, donde las conversiones fueron siempre inferiores a 10%, y la expresión utilizada fue:

$$r_{CO} = \frac{\Delta X_{CO}}{(W/F_{CO}^0)}$$

Donde:

r_{CO} : Velocidad de reacción (mol CO/g_{cat}.h).

ΔX_{CO} : Incremento de la conversión.

W : Masa de catalizador (g).

F_{CO}^0 : Caudal molar de CO alimentado (mol CO/h).

Los resultados de las experiencias se muestran en la *Figura IV.34* y los valores de velocidad, r_{CO} (mol CO/g_{cat}.h); velocidad específica de reacción, r'_{CO} (mol CO/ g_{metal}.h); y velocidad intrínseca de reacción, N_{CO} (h⁻¹), se presentan en la *Tabla IV.13*.

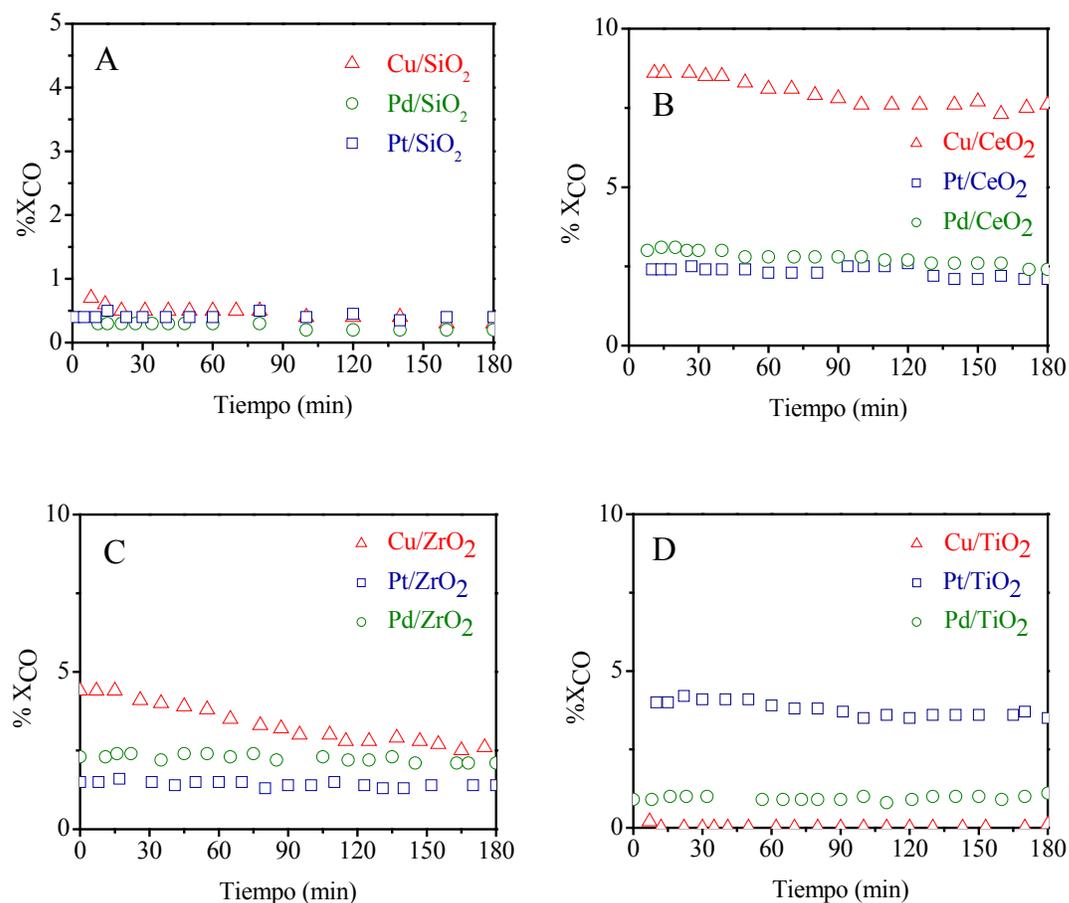


Figura IV.34. Actividad catalítica de los catalizadores soportados en SiO₂, CeO₂, ZrO₂ y TiO₂ (EFC, T_{reacción}: 250°C; Masa de cat.: 50 mg; 3%CO/3% H₂O/N₂).

De la *Figura IV.34* se infiere que los catalizadores soportados en SiO₂ poseen muy baja actividad en las condiciones de reacción que fueron ensayados. Esto coincide con los resultados obtenidos para las mismas muestras en el equipo con recirculación en los que los valores de conversión alcanzados también fueron los más bajos. Si se considera la actividad por sitio metálico (N_{CO}) la tendencia que siguen los catalizadores soportados en SiO₂ es la siguiente: Pt > Pd > Cu (*Tabla IV.13*).

Tabla IV.13. Evaluación catalítica de los catalizadores soportados en SiO₂, CeO₂, ZrO₂ y TiO₂ – EFC.

Catalizador	r_{CO}^0 (mol CO/ g _{cat} .h)	r'_{CO} (mol CO/ g _{metal} .h)	N_{CO} (h ⁻¹)
Cu/SiO ₂	0,002	0,019	62
Pd/SiO ₂	0,0007	0,250	111
Pt/SiO ₂	0,002	0,588	211
Cu/CeO ₂	0,036	0,356	90
Pd/CeO ₂	0,012	4,308	595
Pt/CeO ₂	0,011	2,750	1450
Cu/ZrO ₂	0,020	0,2032	430
Pd/ZrO ₂	0,011	3,504	1381
Pt/ZrO ₂	0,007	1,649	418
Cu/TiO ₂	0,001	0,010	-
Pd/TiO ₂	0,005	1,523	559
Pt/TiO ₂	0,018	3,653	5483

En cuanto a los catalizadores soportados en CeO₂, la conversión más elevada se obtiene con Cu/CeO₂; sin embargo, la actividad por sitio metálico de Pt/CeO₂ es 16 veces superior a la de Cu/CeO₂ y 2,4 veces superior a Pd/CeO₂ (*Tabla IV.13*). En esta serie de formulaciones se repite la tendencia: Pt > Pd > Cu. Es importante destacar que si bien los valores de conversión obtenidos tanto con Pd/CeO₂ como con Pt/CeO₂ son similares, la diferencia en la actividad por sitio metálico se atribuye a los diferentes valores de dispersión; Pt/CeO₂ posee una dispersión de 37% y Pd/CeO₂ de 77% (*Tabla IV.9*).

En la *Figura IV.34* también se muestran las curvas de conversión en función del tiempo para los catalizadores de ZrO₂. Es notable la desactivación que presenta la muestra Cu/ZrO₂, la conversión inicial cae en más de un 50% en 3 horas de reacción. La disminución de la actividad puede deberse a la sinterización de la fase metálica, esto es muy común en catalizadores de Cu y, generalmente, se da por efectos térmicos y en presencia de H₂O [61]. En cambio, los catalizadores de Pd y Pt no se desactivan durante el transcurso de las

experiencias. Al igual que lo deducido de las experiencias efectuadas en el equipo con recirculación, la actividad por sitio metálico tiene el siguiente orden: Pd > Pt > Cu.

La actividad por sitio metálico de las formulaciones soportadas en TiO₂ cumple con la siguiente tendencia: Pt > Pd > Cu (*Tabla IV.13*). La muestra Cu/TiO₂ es prácticamente inactiva en la reacción de conversión de CO. Mientras que el comportamiento catalítico del catalizador Pt/TiO₂ es notablemente superior, entre 3 y 88 veces, al del resto de las muestras.

IV.6.4. Relación entre los resultados de actividad catalítica obtenidos en el ER y en el EFC

A los fines de verificar que los resultados de actividad catalítica obtenidos en el equipo con recirculación (ER) y en el equipo de flujo continuo sean comparables (EFC) se calculó la relación de la velocidad de reacción inicial obtenida en el equipo de flujo continuo con la correspondiente a la obtenida en el equipo de recirculación. Los resultados se presentan en la *Figura IV.35*.

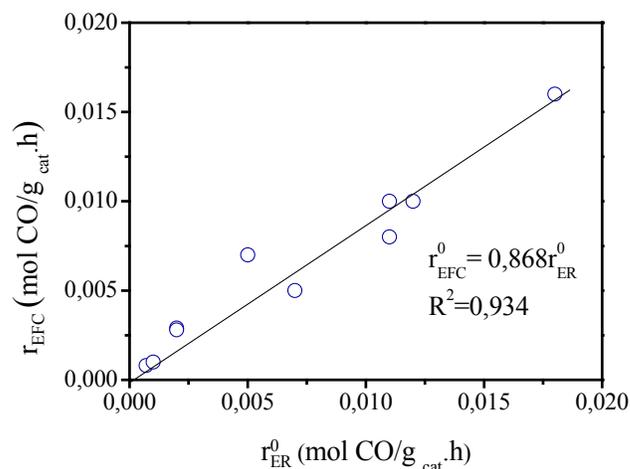


Figura IV.35. Relación de las velocidades de reacción iniciales obtenidas en EFC y ER.

En la *Figura IV.35* se observa que la pendiente de la recta que se ajusta a la relación entre las velocidades de reacción iniciales de ambos equipos es cercana a la unidad. Teniendo en cuenta que la comparación se realiza con resultados obtenidos en dos reactores totalmente distintos, uno es de flujo continuo (EFC) y el otro es un reactor discontinuo con recirculación (ER), se puede decir que la relación de velocidades obtenida es bastante buena.

IV.7. ACTIVIDAD DEL PLATINO EN LA REACCIÓN WGS

Los resultados de las experiencias de actividad catalítica presentados en el *inciso IV.6* mostraron que en la mayoría de los soportes (SiO_2 , CeO_2 y TiO_2) el metal más activo es el platino.

Para metales de transición soportados en alúmina, Grenoble y col. [62] encontraron una relación tipo volcán entre la actividad del catalizador en la reacción WGS y la fuerza de interacción del CO con el metal, con un óptimo para el Cu. Este tipo de correlación está de acuerdo con el principio de Sabatier que afirma que un buen catalizador es aquel en donde los adsorbatos se unen moderadamente a la superficie del catalizador. Si la adsorción es débil, la activación de los reactivos no se producirá eficazmente y la velocidad de reacción será baja debido a un bajo cubrimiento de los intermediarios de reacción. Contrariamente, si la adsorción es fuerte, la liberación de los productos de reacción a la fase gas se verá entorpecida, y la velocidad de reacción será baja debido a la falta de sitios de adsorción libres en la superficie [63]. Sin embargo, Boisen y col. [64] para distintos metales soportados en una espinela MgAl_2O_4 encontraron una correlación entre actividad de los sistemas catalíticos y calor de adsorción de oxígeno atómico en el metal, con un óptimo para el Cu; mientras que, para los mismos metales soportados en $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ la actividad aumentaba cuando la fuerza de adsorción del CO en el metal se incrementaba, siendo el platino el metal más activo. En base a esto los autores concluyeron que no se puede establecer un único parámetro que defina

la actividad del metal en la reacción WGS sin considerar el efecto del soporte, y en consecuencia, el metal más activo dependerá del soporte. Además, los autores atribuyen este cambio en el comportamiento metálico en diferentes soportes a la posibilidad que tiene H_2O de activarse en soportes reducibles como el $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$.

IV.7.1. Análisis de la adsorción de CO en metales mediante DRIFTS

Con el objetivo de explicar la mayor actividad de Pt/SiO_2 se realizaron experiencias DRIFTS en condiciones de reacción a temperatura creciente para Cu/SiO_2 , Pd/SiO_2 y Pt/SiO_2 . Los espectros obtenidos se muestran en las *Figuras IV.36-IV.38*, respectivamente.

En Cu/SiO_2 (*Figura IV.36*) no se observan bandas de adsorción lineal sobre el metal. El barrido de la mezcla reaccionante con Ar tampoco mostró la presencia de alguna banda que pueda atribuirse a la adsorción de CO sobre sitios Cu^0 , Cu^+ o Cu^{2+} [65]. La ausencia de bandas de adsorción de CO sobre sitios metálicos sugiere que la interacción del CO con el Cu es débil.

Por otra parte, tampoco se aprecian bandas asociadas a la adsorción lineal del CO en sitios Pd^0 en la muestra Pd/SiO_2 [66] (*Figura IV.37*); sin embargo, sí se observa una banda atribuida a la adsorción de CO tipo puente alrededor de 1940 cm^{-1} que desaparece con el incremento de la temperatura. En cambio, para Pt/SiO_2 (*Figura IV.38*) la banda situada a 2063 cm^{-1} indica la adsorción CO-Pt^0 .

Los espectros DRIFTS y los resultados de actividad catalítica sugieren que la actividad de catalizadores metal/ SiO_2 en la reacción WGS podría relacionarse con la fuerza y el modo en que el CO se adsorbe sobre el metal. En efecto, es probable que la activación del CO sea favorecida en catalizadores de Pt.

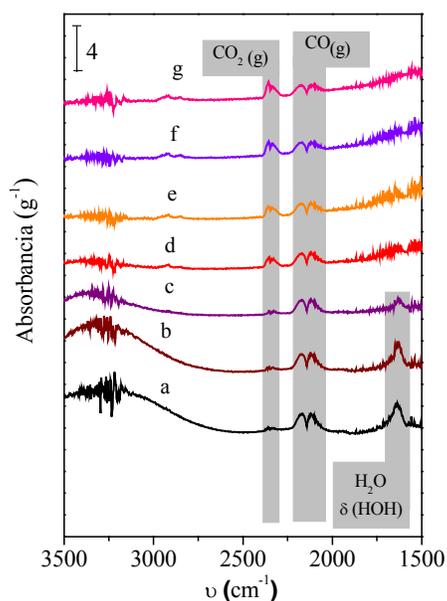


Figura IV.36. Espectros DRIFTS obtenidos para Cu/SiO₂ en condiciones de reacción (5%CO/10%H₂O/N₂, 60 mL/min, 1atm) a: (a) 30°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, (e) 200°C, (f) 250°C, (g) 300°C.

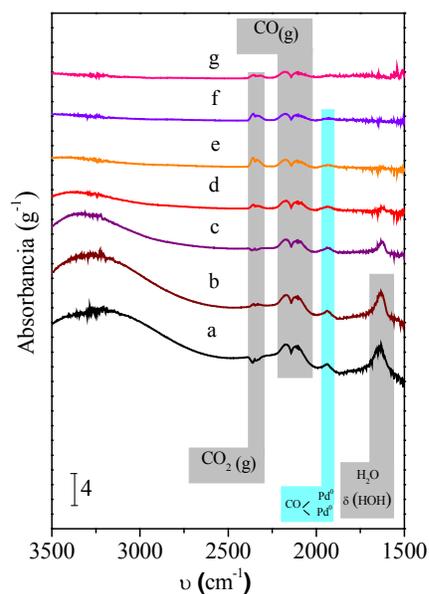


Figura IV.37. Espectros DRIFTS obtenidos para Pd/SiO₂ en condiciones de reacción (5%CO/10%H₂O/N₂, 60 mL/min, 1atm) a: (a) 30°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, (e) 200°C, (f) 250°C, (g) 300°C.

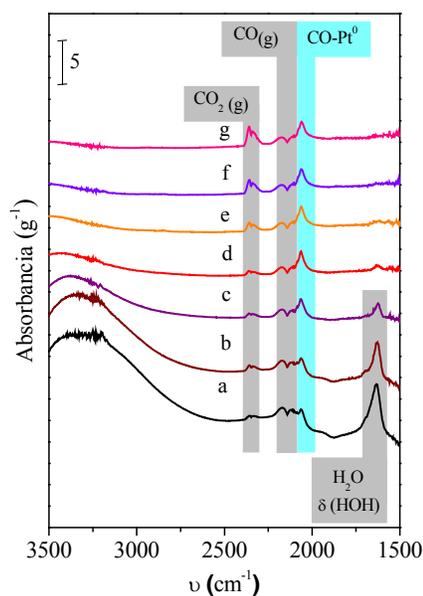


Figura IV.38. Espectros DRIFTS obtenidos para Pt/SiO₂ en condiciones de reacción (5%CO/10%H₂O/N₂, 60 mL/min, 1atm) a: (a) 30°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, (e) 200°C, (f) 250°C, (g) 300°C.

IV.8. RESUMEN

La evaluación de catalizadores de Cu, Pd y Pt soportados en SiO₂, CeO₂, ZrO₂ y TiO₂ en la reacción *water gas shift* muestra marcadas diferencias de actividad según el metal y el soporte utilizado.

Los catalizadores más activos fueron aquellos en que el metal se encuentra soportado en óxidos reducibles, lo cual pone en evidencia la influencia del soporte en el mecanismo de reacción.

En general, los catalizadores de Cu son activos pero presentan valores de velocidad intrínseca muy inferiores a los calculados para los catalizadores de Pt. Además, en el caso de Cu/ZrO₂, el catalizador se desactiva durante la reacción de conversión de CO. Las causas de esta desactivación podrían ser atribuidas a la sinterización de la fase metálica.

Cuando se compara la actividad por sitio metálico (N_{CO}) la tendencia sigue el orden Pt > Pd > Cu cuando se emplean SiO₂, CeO₂ y TiO₂ como soportes y Pd > Pt > Cu cuando se usa ZrO₂.

La actividad intrínseca del catalizador Pt/TiO₂ es mayor que cualquiera de los restantes catalizadores preparados. En efecto, es 3 veces más activo que Pt/CeO₂, el siguiente catalizador con mejor comportamiento, y su actividad es hasta 2 órdenes de magnitud más elevada que los catalizadores de Cu, cualquiera sea el soporte.

Para evaluar si la utilización de óxidos mixtos mejora el comportamiento catalítico de los catalizadores de Pt se prepararon diferentes óxidos mixtos Ce_xZr_{1-x}O₂. Si bien al ensayar las formulaciones de Pt soportado en distintos óxidos mixtos CeO₂-ZrO₂ se observó una leve mejora con respecto al comportamiento de Pt/CeO₂ no alcanzó a superar el comportamiento de Pt/TiO₂.

Los catalizadores más activos y estables son los que tienen Pt como metal. El patrón de actividad observado es el siguiente: Pt/TiO₂ > Pt/CeO₂ > Pt/ZrO₂ > Pt/SiO₂.

BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] P. Panagiotopoulou, D. Kondarides, *J. Catal.* 225 (2004) 327.
- [2] G. Jacobs, U.M. Graham, E. Chenu, P.M. Patterson, A. Dozier, B.H. Davis, *J. Catal.* 229 (2005) 499.
- [3] E. Chenu, G. Jacobs, A.C. Crawford, R.A. Keogh, P.M. Patterson, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. B: Environmental* 59 (2005) 45.
- [4] G. Jacobs, S. Ricote, U.M. Graham, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Catal. Today* 106 (2005) 259.
- [5] S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* 303 (2006) 35.
- [6] X. Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. Farrauto, *Appl. Catal. B* 56 (2005) 69.
- [7] W. Ruettinger, X. Liu, R. Farrauto, *Appl. Catal. B: Environmental* 65 (2006) 135.
- [8] F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, *Catal. Today* 126 (2007) 147.
- [9] D. Tibiletti, F.C. Meunier, A. Goguet, D. Reid, R. Burch, M. Boaro, M. Vicario, A. Trovarelli, *J. Catal.* 244 (2006) 183.
- [10] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner, *Appl. Catal. A: Gen.* 215 (2001) 271.
- [11] X. Wang, R.J. Gorte, J.P. Wagner, *J. Catal.* 212 (2002) 225.
- [12] X. Wang, R.J. Gorte, *Appl. Catal. A: Gen.* 247 (2003) 157.
- [13] R.J. Gorte, S. Zhao, *Catal. Today* 104 (2005) 18.
- [14] P. Panagiotopoulou, D. Kondarides, *Catal. Today* 112 (2005) 49.
- [15] Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B: Environmental* 56 (2005) 57.
- [16] W. Deng, J. De Jesus, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A: Gen.* 291 (2005) 126.
- [17] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today* 72 (2002) 51.
- [18] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, *Appl. Catal. B* 49 (2004) 73.
- [19] D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M.V. Abrashev, *Appl. Catal. A* 302 (2006) 127.
- [20] G. Jacobs, S. Ricote, P.M. Patterson, U.M. Graham, A. Dozier, E. Rhodus, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* 292 (2005) 229.
- [21] Q. Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Chem Eng. J.* 93 (2003) 41.
- [22] H. Sakurai, T. Akita, S. Tsubota, M. Kiuchi, M. Haruta, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 179.
- [23] R. Leppelt, B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, R.J. Behm, *J. Catal.* 244 (2006) 137.
- [24] Y. Denkwitz, A. Karpenko, V. Plzak, R. Leppelt, B. Schumacher, *J. Catal.* 246 (2007) 74.
- [25] K.G. Azzam, I.V. Babich, K. Sesham, L. Lefferts, *Appl. Catal. B: Environmental* 80 (2008) 129.
- [26] K.G. Azzam, I.V. Babich, K. Sesham, L. Lefferts, *J. Catal.* 251 (2007) 163.
- [27] K.G. Azzam, I.V. Babich, K. Sesham, L. Lefferts, *Appl. Catal. A: Gen.* 338 (2008) 66.
- [28] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catal. Today* 50 (1999) 353.
- [29] S. Rossignol, Y. Madier, D. Duprez, *Catal. Today* 50 (1999) 261.
- [30] P. S. Querino, J.R.C. Bispo, M. Do C. Rangel, *Catal. Today* 107-108 (2005) 920.

- [31] J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, *Appl. Catal. A* 269 (2004) 147.
- [32] A. Wootsch, C. Descorme, D. Duprez, *J. Catal.* 225 (2004) 259.
- [33] S. Y. Choung, M. Ferrandon, T. Krause, *Catal. Today* 99 (2005) 257.
- [34] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Chem. Tech.* (1997) 32.
- [35] G. Balducci, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, M. Saiful Islam, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 557.
- [36] U. Diebold, *Surface Science Reports* 48 (2003) 53.
- [37] C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2nd ed., Mc Graw-Hill, New York, 1991.
- [38] P. Panagiotopoulou, D. Kondarides, *J. Catal.* 260 (2008) 141.
- [39] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D. Kondarides, S. Boghosian, *J. Catal.* 240 (2006) 114.
- [40] J. Li, J. Chen, W. Song, J. Liu, W. Shen, *Appl. Catal. A* 334 (2008) 321.
- [41] C.E. Hori, H. Permana, K.Y. Simon Yg, A. Brenner, K. More, K.M. Rahmoeller, D. Belton, *Appl. Catal. B: Environmental* 16 (1998) 105.
- [42] F. Giordano, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Giona, *J. Catal.* 193 (2000) 273.
- [43] J.M. Pigos, C.J. Brooks, G. Jacobs, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 319 (2007) 47.
- [44] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catal. Today* 50 (1999) 285.
- [45] M.E. Manríquez, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, *J. Molec. Catal. A: Chemical* 220 (2004) 229.
- [46] M.I. Zaki, M.A. Hasan, F.A. Al-Sagheer, L. Pasupulety, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 190 (2001) 261.
- [47] A.J. Marchi, C.R. Apesteguía, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 35.
- [48] S. Karski, I. Witonska, J. Rogowski, J. Goluchowska, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 240 (2005) 155.
- [49] A. Borgna, T.F. Garetto, C.R. Apesteguía, F. Le Normand, B. Moraweck, *J. Catal.* 186 (1999) 433.
- [50] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Appl. Catal. B: Environmental* 67 (2006) 1.
- [51] X. Zheng, S. Wang, S. Wang, S. Zhang, W. Huang, S. Wu, *Catal. Comm.* 5 (2004) 729.
- [52] M.-F. Luo, Y.-J. Zhong, X.-X. Yuang, X.-M. Zheng, *Appl. Catal. A: General* 162 (1997) 121.
- [53] W.-J. Shen, M. Okumura, Y. Matsumura, M. Haruta, *Appl. Catal. A: General* 213 (2001) 225.
- [54] F. Boccuzzi, A. Chiorino, G. Martra, M. Gargano, N. Ravasio, B. Carrozzini, *J. Catal.* 165 (1997) 129.
- [55] M.K. Oudenhuijzen, P.J. Kooyman, B. Tappel, J.A. van Bokhoven, D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 205 (2002) 135.
- [56] V. Perichon, L. Retailleau, P. Bazin, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Appl. Catal. A: General* 260 (2004) 1.
- [57] W.M. Mueller, J.P. Blackledge, G.G. Libowitz, "Metal Hydrides", Academia Press, NY, 1968.
- [58] C. Bidet, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Catal. Today* 50 (1999) 207.
- [59] J.H. Sinfelt, J.L. Carter, D.J.C. Yates, *J. Catal.* 24 (1972) 283.
- [60] G.C. Chinchén, C.M. Hay, H.D. Vandervell, K.C. Waugh, *J. Catal.* 103 (1987) 79.
- [61] J.S. Campbell, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop* 9 (4) (1970) 588.
- [62] D.C. Grenoble, M.M. Estadt, D.F. Ollis, *J. Catal.* 67 (1981) 90.

[63] P. Sabatier, *La Catalyse en Chimique Organique*, Bérange, Paris, 1920.

[64] A. Boisen, T.V.W. Janssens, N. Schumacher, I. Chorkendorff, S. Dahl, *J. Molec. Catal. A: Chemical* 315 (2010) 163.

[65] H. Zou, S. Chen, Z. Liu, W. Lin, *Inter. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 9324.

[66] A. M. Sica, C. E. Gigola, *Appl. Catal. A: General* 239 (2003) 121.

CAPÍTULO V

INFLUENCIA DE LAS VARIABLES
OPERATIVAS EN LA
PREPARACIÓN Y
ACONDICIONAMIENTO DE
CATALIZADORES DE PLATINO
SOPORTADO SOBRE LA
ACTIVIDAD CATALÍTICA

Capítulo V. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES OPERATIVAS EN LA PREPARACIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DE CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADO SOBRE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

	Página
V.1. INTRODUCCIÓN	V.3
V.2. SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA DE LA REACCIÓN DE CONVERSIÓN DE CO	V.3
V.2.1. Estudio de la sensibilidad a la estructura empleando catalizadores Pt/SiO₂	V.4
V.3. INFLUENCIA DEL PRECURSOR DE PLATINO EMPLEADO EN CATALIZADORES SOPORTADOS EN TITANIA	V.6
V.3.1. Precursores clorados y no clorados	V.6
V.3.2. Eliminación de cloro en catalizadores preparados a partir de precursor clorado	V.8
V.4. EFECTO DE LA NATURALEZA DEL SOPORTE EN EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE CATALIZADORES DE PLATINO	V.10
V.4.1. Influencia del tratamiento térmico en catalizadores Pt/TiO₂	V.10
<i>V.4.1.1 Influencia de la atmósfera de tratamiento</i>	V.10
<i>V.4.1.2 Influencia de la temperatura de calcinación</i>	V.11
V.4.2. Interacción metal/sopORTE	V.15
<i>V.4.2.1 Efecto de la temperatura de reducción en catalizadores Pt/TiO₂</i>	V.17
V.4.3. Efecto de las características fisicoquímicas del soporte en el comportamiento catalítico	V.21
<i>V.4.3.1. Catalizadores Pt/TiO₂</i>	V.21
<i>V.4.3.2. Catalizadores Pt/CeO₂</i>	V.29
V.5. CONCLUSIONES	V.35
BIBLIOGRAFÍA	V.37

V.1. INTRODUCCIÓN

En el *Capítulo IV* se seleccionó al platino como fase metálica más activa en la reacción WGS. En el presente capítulo se pretende determinar cómo las variables operativas en la preparación y acondicionamiento influyen en la actividad catalítica de los catalizadores de platino. En primera instancia, se realiza el estudio de la sensibilidad a la estructura de la reacción de “cambio” en catalizadores Pt/SiO₂. Luego, se evalúa el efecto del precursor metálico empleado en catalizadores Pt/TiO₂. Por otra parte, se analiza el comportamiento de Pt/TiO₂ acondicionado en diferentes atmósferas en la reacción de conversión de CO. Por último, se estudia el efecto de las características morfológicas del soporte en catalizadores Pt/CeO₂ y Pt/TiO₂ empleando materiales soportes de elevada y baja superficie específica.

V.2. SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA DE LA REACCIÓN DE CONVERSIÓN DE CO

Una reacción es sensible a la estructura cuando la velocidad intrínseca de reacción es fuertemente dependiente del tamaño de los cristalitas metálicos del catalizador, mientras que si es insensible a la estructura los valores de velocidad intrínseca no varían en gran medida con el tamaño de los cristales metálicos.

En la bibliografía existen varios estudios sobre la sensibilidad a la estructura para el caso particular de la reacción de conversión de CO para producción de H₂. Un trabajo muy interesante es el realizado por Ginés y col. [1] en el que se evalúa cómo varía la velocidad intrínseca de reacción en función de la dispersión metálica de catalizadores Cu/ZnO/Al₂O₃. Los resultados obtenidos por los autores demuestran claramente que la velocidad intrínseca de reacción no depende del tamaño del cristalito de cobre metálico cuando las experiencias se realizan a 230°C y 1 atm.

Chinchen y col. [2], en un análisis anterior, encontraron que la reacción directa de conversión de CO es sensible a la estructura, ya que sus resultados mostraron que algunos valores de actividad catalítica difieren en casi un orden de magnitud respecto del promedio de todas las medidas de actividad catalítica ensayadas a 210°C y 30 bar. Sin embargo, los mismos autores señalan que resultados que muestran que la reacción es insensible a la estructura no se oponen a sus resultados y atribuyen tal comportamiento a un rango más estrecho de catalizadores y a métodos menos seguros en la determinación de la dispersión metálica.

Panagiotopoulou y Kondarides [3] encontraron para catalizadores Pt/TiO₂, con tamaños de cristalitas de platino variables entre 1,2 y 16,2 nm, que la velocidad intrínseca de conversión de CO a una dada temperatura es esencialmente la misma. Resultados similares obtuvieron con catalizadores Ru/TiO₂ cuyos tamaños de cristalitas metálicos oscilaban entre 1 y 4,5 nm.

V.2.1. Estudio de la sensibilidad a la estructura empleando catalizadores Pt/SiO₂

Para efectuar el estudio de sensibilidad a la estructura de la reacción WGS se hicieron experiencias de actividad catalítica con catalizadores Pt/SiO₂ con diferentes valores de dispersión metálica. Para ello, se partió de la muestra Pt(0,34%)/SiO₂ preparada por impregnación a humedad incipiente con una solución de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ a la cual se le realizaron tratamientos térmicos con diferentes concentraciones de O₂ a los fines de sinterizar la fracción metálica. En la *Tabla V.1* se detallan los tratamientos realizados a las muestras, los valores de dispersión metálica (D_{Pt}) obtenidos después del tratamiento en atmósfera oxidante y el tamaño de partícula metálica, el cual se calculó a partir de los resultados de quimisorción utilizando el modelo de partícula cúbica [4].

Denominación	Tratamiento	D _{Pt} (%) ^a	Tamaño de partícula (Å) ^b
Pt/SiO ₂ - I	20 % O ₂ /N ₂ (60 mL/min) – 400°C – 4 h.	52	19
Pt/SiO ₂ – II	20 % O ₂ /N ₂ (60 mL/min) – 400°C – 8 h	37	27
Pt/SiO ₂ - III	2 % O ₂ /N ₂ (60 mL/min) – 580°C – 6 h.	23	43
Pt/SiO ₂ - IV	0,2 % O ₂ /N ₂ (60 mL/min)- 600°C – 6 h.	13	75

^a Determinado por quimisorción volumétrica estática de H₂ a temperatura ambiente.
^b Calculado a partir de los resultados de quimisorción mediante el modelo de partícula cúbica.

Las curvas conversión de CO en función del tiempo a 250°C para los catalizadores Pt/SiO₂ se presentan en la *Figura V.1*. En la misma se observa que con el catalizador cuya dispersión metálica es mayor (Pt/SiO₂-I) se obtiene una mayor conversión de CO. Al disminuir la cantidad de sitios metálicos expuestos, la conversión de CO también cae.

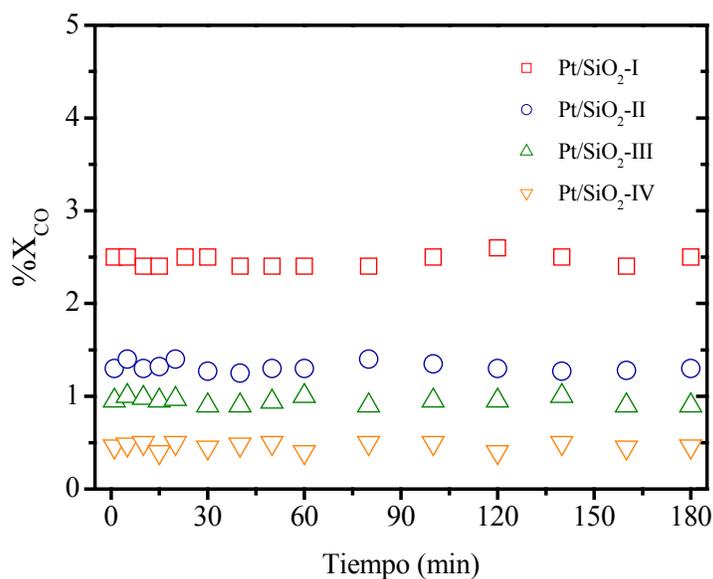


Figura V.1. Perfiles temporales de conversión de CO para catalizadores Pt/SiO₂ (EFC, T_{reacción}: 250°C; Masa de cat.: 300 mg; 3%CO/3% H₂O/N₂).

En la *Figura V.2* se grafica la velocidad intrínseca de reacción, N_{CO}, expresada en h⁻¹ en función de la dispersión metálica de platino. En la misma se observa que, en las condiciones de reacción utilizadas, la velocidad intrínseca de reacción no depende del tamaño

del cristalito de Pt metálico. En consecuencia, se puede afirmar que la reacción directa de conversión de CO para producir H₂ no es sensible a la estructura sobre catalizadores de Pt/SiO₂.

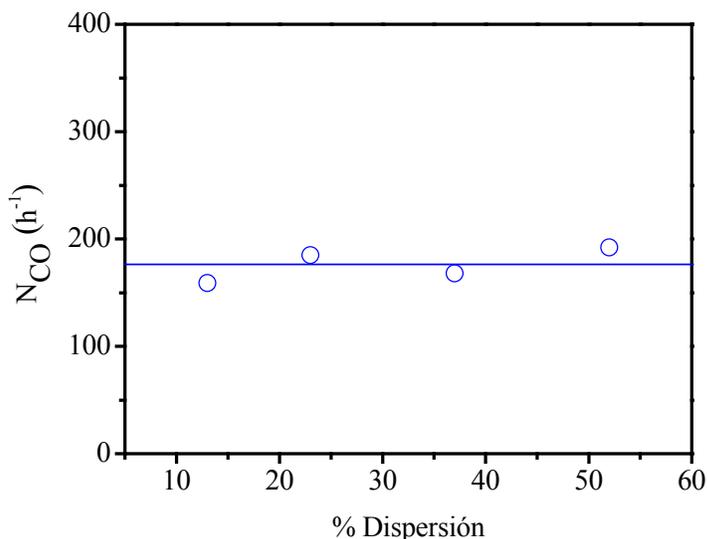


Figura V.2. Correlación entre la velocidad intrínseca de la reacción de conversión de CO y la dispersión metálica de Pt para catalizadores Pt/SiO₂ (EFC, T_{reacción}: 250°C; Masa de cat.: 300 mg; 3%CO/3% H₂O/N₂).

V.3. INFLUENCIA DEL PRECURSOR DE PLATINO EMPLEADO EN CATALIZADORES SOPORTADOS EN TITANIA

V.3.1. Precursores clorados y no clorados

V.3.1.1.a. Preparación y caracterización de catalizadores

Con el objetivo de analizar la influencia del precursor metálico en el comportamiento de catalizadores Pt/TiO₂ se prepararon dos muestras empleando como soporte TiO₂ Degussa-Hüls P25 y soluciones de H₂PtCl₆ y [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ como precursores metálicos. La preparación de ambos catalizadores se realizó por impregnación a humedad incipiente a 25°C con los volúmenes de las soluciones precursoras necesarios para obtener un contenido metálico de 0,5% Pt. En la *Tabla V.2* se detallan la denominación de cada preparación, el

precursor empleado, acondicionamiento y dispersión metálica obtenida para cada una de las preparaciones.

Tabla V.2. Características de los catalizadores Pt/TiO₂ según el precursor metálico empleado.

Precursor	Denominación	Acondicionamiento	D _{Pt} (%) ^a
[Pt(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	PTi	Aire (60 mL/min) – 400°C – 4 h H ₂ (80 mL/min) – 250°C – 1 h	13
H ₂ PtCl ₆ + HCl 2 N	PTiCl	Aire (60 mL/min) – 400°C – 4 h H ₂ (80 mL/min) – 250°C – 1 h	34

^a Determinada mediante quimisorción volumétrica estática de H₂ a temperatura ambiente.

El agregado de compuestos clorados impide el crecimiento de las partículas de platino en atmósferas oxidantes_[CL5] [5]. Los resultados de dispersión metálica (*Tabla V.2*) están de acuerdo con esta afirmación puesto que el valor obtenido para la muestra clorada, PTiCl, es mayor que el obtenido para la muestra cuyo precursor no posee cloro, PTi.

V.3.1.1.b. Actividad catalítica

En la *Figura V.3* se muestran los perfiles temporales de conversión de CO y en la *Tabla V.3* se resumen los resultados de actividad catalítica cuando los catalizadores preparados con diferentes precursores son ensayados en la reacción WGS.

Los resultados obtenidos (*Figura V.3- Tabla V.3*) sugieren que la presencia o no de cloro en la composición de los catalizadores Pt/TiO₂ no afecta significativamente la actividad del catalizador en la reacción de conversión de CO a baja temperatura. En efecto, los valores de conversión de CO y velocidad de reacción (r_{CO}^0 , mol CO/g_{cat}.h) prácticamente no difieren entre sí para la muestra clorada (PTiCl) y la no clorada (PTi). La velocidad específica de reacción (r'_{CO} , mol CO/g_{Pt}.h) y velocidad intrínseca de reacción (N_{CO} , h⁻¹) calculadas para ambas muestras son del mismo orden.

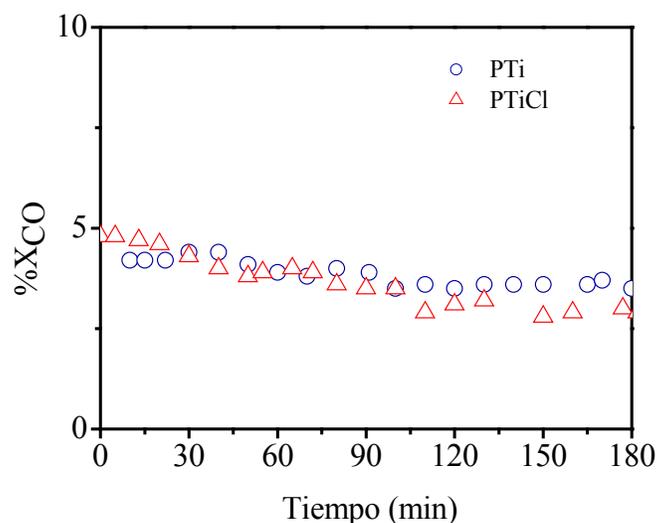


Figura V.3. Influencia del precursor metálico en el comportamiento catalítico de Pt/TiO₂ (EFC, T_{reacción}: 250°C; Masa de cat.: 50 mg; 3%CO/3% H₂O/N₂).

Catalizador	r_{CO}^0 (mol CO/g _{cat} .h)	r'_{CO} (mol CO/g _{Pt} .h)	N _{CO} (h ⁻¹)
PTi	0,018	3,653	5483
PTiCl	0,022	4,493	2578

V.3.2. Eliminación de cloro en catalizadores preparados a partir de precursor clorado

V.3.2.1.a. Preparación y caracterización de catalizadores

Para obtener mayor información sobre el efecto de la presencia de compuestos clorados sobre el comportamiento catalítico de catalizadores de Pt/TiO₂, se efectuó la eliminación de los compuestos clorados en la muestra PtTiCl utilizando solución de NH₄OH 1 N y agua destilada a 60°C. Después de realizar tres lavados, la ausencia de compuestos clorados se verificó mediante la prueba de cloruros [6]. En la *Tabla V.4* se especifican la denominación, tratamientos térmicos y dispersión metálica para cada muestra.

Tabla V.4. Características de los catalizadores Pt/TiO₂ preparadas por impregnación a humedad incipiente con solución de H₂PtCl₆.

Denominación	Características	Acondicionamiento	D _{Pt} (%) ^a
PTiCl	-	Aire (60 mL/min) – 400°C – 4 h H ₂ (80 mL/min) – 250°C – 1 h	34
PTiCl-L	Muestra lavada con NH ₄ OH 1 N y H ₂ O destilada a 60°C hasta eliminación total de Cl.	Aire (60 mL/min) – 400°C – 4 h H ₂ (80 mL/min) – 250°C – 1 h	10

^a Determinada mediante quimisorción volumétrica estática de H₂ a temperatura ambiente.

Como se observa en la *Tabla V.4*, después de lavar y calcinar la muestra, la dispersión metálica cae de 34 a 10%.

V.3.2.1.b. Actividad catalítica

Los perfiles temporales de conversión de CO obtenidos para la muestra lavada (PTiCl-L) y sin lavar (PTiCl) se muestran en la *Figura V.4*, mientras que en la *Tabla V.5* se presentan los resultados de velocidad inicial de reacción (r_{CO}^0 , mol CO/g_{cat}·h), velocidad específica de reacción (r'_{CO} , mol CO/g_{Pt}·h) y velocidad intrínseca de reacción (N_{CO} , h⁻¹).

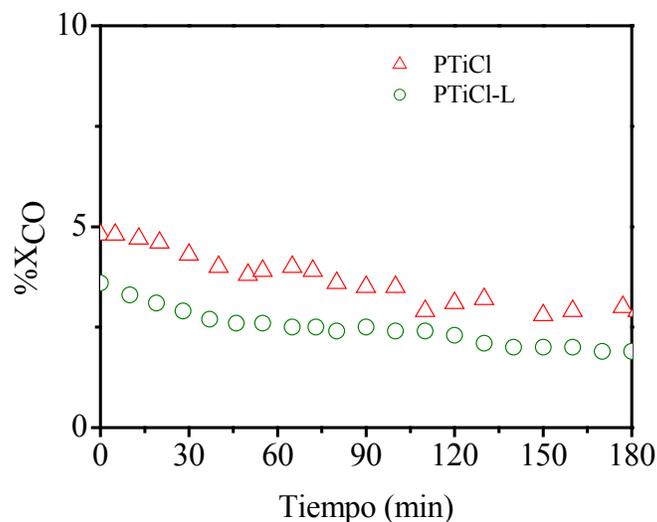


Figura V.4. Influencia del lavado de los compuestos clorados en el comportamiento catalítico de Pt/TiO₂ (EFC, T_{reacción}: 250°C; Masa de cat.: 50 mg; 3%CO/3% H₂O/N₂).

Tabla V.5. Efecto de los compuestos clorados en la actividad catalítica de catalizadores Pt/TiO₂.

Catalizador	r_{CO}^0 (mol CO/g _{cat} ·h)	r_{CO}^1 (mol CO/g _{Pt} ·h)	N _{CO} (h ⁻¹)
PTiCl	0,022	4,493	2578
PTiCl-L	0,016	3,221	6284

De acuerdo a los resultados presentados en las *Figuras V.3 y V.4* y en las *Tablas V.4 y V.5*, se puede afirmar que la presencia compuestos clorados no tiene efecto importante sobre la actividad catalítica en los catalizadores de Pt soportados en TiO₂.

V.4. EFECTO DE LA NATURALEZA DEL SOPORTE EN EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE CATALIZADORES DE PLATINO

En base a la bibliografía [3,7-9], cuando se estudia la reacción WGS empleando metales nobles soportados en óxidos, la actividad intrínseca de reacción no depende del contenido metálico, de la dispersión o del tamaño del cristalito [3,7], sino de la naturaleza y de las características del soporte. Además, tanto en el *Capítulo IV* de esta tesis como en algunos trabajos [7,10], se ha encontrado que la actividad del platino aumenta considerablemente cuando éste se encuentra disperso en óxidos reducibles. Evidentemente, el soporte tiene un rol fundamental en el mecanismo de la reacción. Conocer cuáles son los parámetros fisicoquímicos que determinan la mayor actividad hacia la reacción de conversión de CO de los catalizadores de Pt es fundamental para desarrollar sistemas catalíticos activos y estables.

V.4.1. Influencia del tratamiento térmico en catalizadores Pt/TiO₂

V.4.1.1. *Influencia de la atmósfera de tratamiento*

Con el objeto de evaluar el efecto del acondicionamiento térmico en la dispersión metálica de los catalizadores Pt/TiO₂ se preparó una muestra utilizando TiO₂ Degussa-Hüls

P25 impregnada con solución de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ para obtener una carga metálica de 0,5% Pt. Una parte fue calcinada y reducida antes de determinar su dispersión metálica, mientras que otra porción solamente fue reducida. En la *Tabla V.6* se especifican los tratamientos térmicos realizados a las muestras, las denominaciones de las mismas y los valores de dispersión (D_{Pt}) obtenidos mediante quimisorción volumétrica estática de H_2 a temperatura ambiente.

Tratamientos térmicos	Denominación	D_{Pt} (%) ^a
Aire (60 mL/min) – 400°C – 4 h H ₂ (80 mL/min) – 250°C – 1 h	PTi1	13
H ₂ (80 mL/min) – 250°C – 1 h	PTi2	50

^a Determinada por quimisorción volumétrica estática de H₂ a temperatura ambiente.

El efecto del acondicionamiento en aire influye claramente sobre la dispersión metálica de este tipo de catalizadores. Para la muestra calcinada se obtuvo una dispersión de 13%, en tanto que, para la muestra que no fue calcinada el valor obtenido fue 50%.

V.4.1.2. Influencia de la temperatura de calcinación

A los fines de completar el estudio del efecto del pretratamiento en catalizadores Pt/TiO₂ otras porciones de la preparación mencionada en el apartado V.4.1.1 fueron sometidas a diferentes pretratamientos. En la *Tabla V.7* se detalla cada uno de los acondicionamientos realizados a las muestras impregnadas.

Tratamiento térmico	Denominación	Color de las partículas del catalizador
Secada en estufa - 70°C - 48 h.	PTi - S70	Blancas
Aire - 60 mL/min - 100°C - 1 h.	PTi - A100	Blancas
Aire - 60 mL/min - 300°C - 1 h.	PTi - A300	Blancas y grises

V.4.1.2.a. Caracterización de los catalizadores por RTP

A los catalizadores acondicionados se le realizaron experiencias de reducción a temperatura programada (RTP) en flujo de H₂ (5%)/Ar (50 mL/min). Los perfiles de reducción se muestran en la *Figura V.5*.

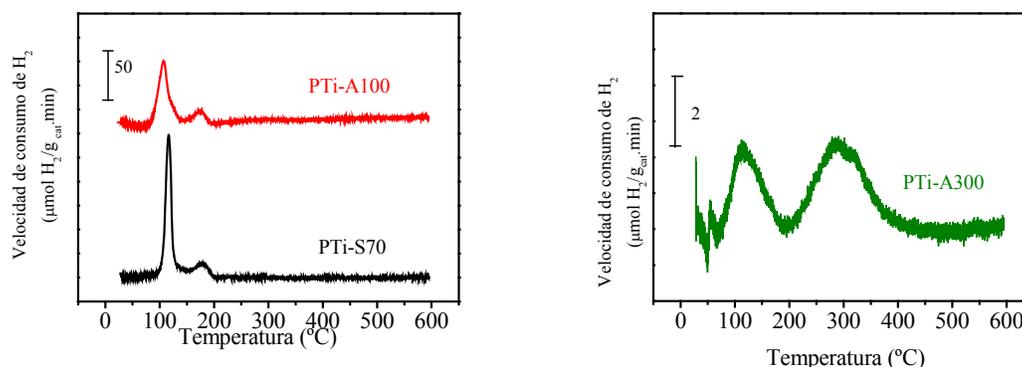


Figura V.5. Perfiles de RTP de Pt/TiO₂ sometido a diferentes tratamientos térmicos. Velocidad de calentamiento: 10°C/min, H₂ (5%)/Ar, Caudal: 50 mL/min, Masa de catalizador: 500 mg.

Para la muestra secada a 70°C (PTi-S70) y para la calcinada a 100°C (PTi-A100) se observan dos picos de reducción alrededor de los 110 y 170°C. Mientras que el perfil de RTP obtenido para el catalizador calcinado a 300 (PTi-A300) muestra dos picos de consumo de menor intensidad con máximos alrededor de 110 y 290°C.

En la *Tabla V.8* se presentan los valores de los consumos de H₂ para las muestras determinados a partir de los perfiles de RTP y los consumos teóricos de H₂ calculados considerando la reacción $\text{PtO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Pt}^0 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Para PTi-S70 y PTi-A100 se observa en la *Figura V.5* un pico de gran área a 110°C que correspondería esencialmente a la descomposición del precursor y en menor medida a la formación de Pt metálico. En estas mismas muestras, los reductogramas presentan un pico de reducción a 170 °C que probablemente proviene de la reducción superficial del soporte en las cercanías de la fase metálica. La muestra calcinada a 300°C (PTi-A300) presentó un pico de reducción a 110°C

(reducción de PtO_x) y otro a 290°C (reducción superficial del soporte). El consumo de H_2 fue inferior al esperado para la reducción de PtO_2 lo que permitiría suponer que durante la calcinación se produce la reducción de la fase metálica y del soporte. Las características visuales del catalizador calcinado estarían de acuerdo con esta suposición, esto es, después de calcinar a temperaturas mayores a 100°C se obtienen muestras compuestas por partículas grises y blancas. Además, Oudenhuijzen y col.[11] para catalizadores Pt/SiO_2 encontraron que el PtO_2 se reduce durante la calcinación de la muestra debido a la formación de NH_3 o NO_x .

Tabla V.8. Consumos experimental y teórico de H_2 de los catalizadores Pt/TiO_2 .

Catalizador	Consumo total experimental de H_2 ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)	Consumo teórico de H_2 ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)
PTi - S70	245,4	52,2
PTi – A100	213,0	52,0
PTi – A300	36,6	51,8

V.4.1.2.b. Determinación de dispersión y actividad catalítica

Mediante quimisorción de H_2 se determinó la dispersión metálica de los catalizadores Pt/TiO_2 calcinados a distintas temperaturas y sin calcinar (*Tabla V.9*). Antes de efectuar cada experiencia de quimisorción todas las muestras fueron reducidas a 300°C durante 1 hora. Los resultados de la *Tabla V.9* muestran que si la calcinación no se realiza o se efectúa a temperaturas menores o iguales a 300°C las diferencias en los valores de dispersión son despreciables y oscilan entre 38 y 44%.

Tabla V.9. Dispersión metálica y actividad catalítica de catalizadores Pt/TiO_2 .

Catalizador	D_{Pt} (%) ^a	r_{CO}^0 ($\text{mol CO}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$)	r_{CO}' ($\text{mol CO}/\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{h}$)	N_{CO} (h^{-1})
PTi - S70	43	0,035	8,961	4483
PTi – A100	44	0,039	9,683	4293
PTi – A300	38	0,047	11,841	6079

^a Determinado por quimisorción volumétrica estática de H_2 a temperatura ambiente.

En la *Figura V.6* se muestran los perfiles temporales de conversión de CO para los catalizadores Pt/TiO₂ sometidos a diferentes tratamientos de acondicionamiento. En la *Tabla V.5* se presentan los resultados de velocidad inicial de reacción (r_{CO}^0 , mol CO/g_{cat}·h), de velocidad específica de reacción (r'_{CO} , mol CO/g_{Pt}·h) y de velocidad intrínseca de reacción (N_{CO} , h⁻¹).

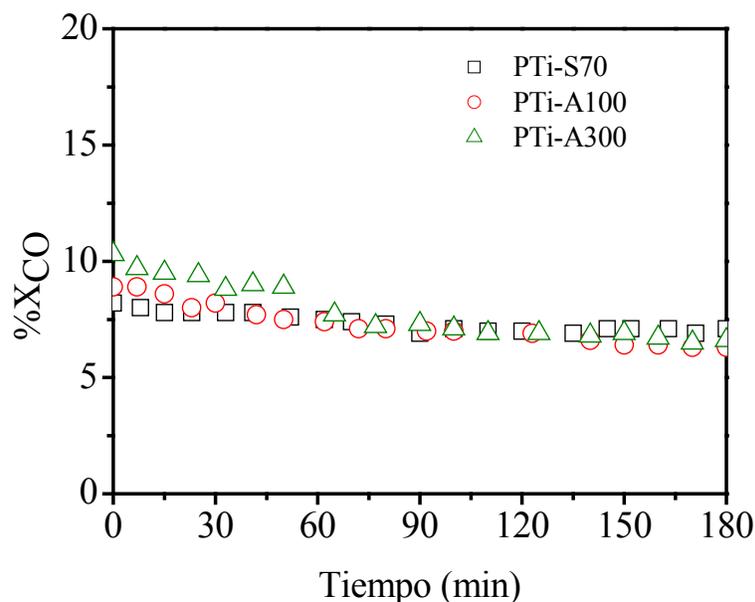


Figura V.6. Efecto del acondicionamiento térmico en la actividad de Pt/TiO₂ en la reacción WGS (EFC, T_{reacción}: 250°C; Masa de cat.: 50 mg; 3%CO/3% H₂O/N₂).

Según los resultados de la *Figura V.6*, el tratamiento térmico no influye significativamente en la conversión de CO.

Evidentemente, la diferencia en los valores de dispersión observados para las muestras PTi1 y PTi2 del *inciso V.4.1.1* se debe a que son diferentes preparaciones y no al acondicionamiento de las mismas.

V.4.2. Interacción metal/soporte

Las interacciones metal/soporte se definen como débiles, intermedias o fuertes. Los óxidos metálicos no reducibles como sílice, alúmina, magnesia, carbón y grafito ejercen una interacción metal/soporte débil (IMSD). Las zeolitas ejercen una interacción metal/soporte intermedia (IMSI), mientras que los óxidos reducibles que se emplean como soporte de metales, al ser reducidos a alta temperatura exhiben una interacción metal/soporte fuerte (IMSF).

El efecto IMSF presenta las siguientes características [12]:

- i) Se asocia a soportes reducibles.
- ii) Es favorecido por temperaturas de reducción superiores a 450°C y afecta la capacidad de quimisorción de moléculas sondas como H₂ y CO. En consecuencia, se observan modificaciones en su comportamiento catalítico.
- iii) El fenómeno es reversible, la reoxidación a una temperatura adecuada ($T_{\text{oxid}} \geq 450^{\circ}\text{C}$) seguida de una reducción a temperatura intermedia permite recuperar las características iniciales del catalizador.

Las reacciones sensibles a la estructura, como la hidrogenólisis de alcanos, son las más afectadas por este efecto; mientras que en las reacciones insensibles a la estructura, como la hidrogenación y la deshidrogenación, se observan efectos poco significativos. Asimismo, la disminución de la quimisorción de CO no sólo se ha presentado después de reducciones a elevadas temperaturas sino también después de tratamientos en vacío [13], dado que, condiciones de vacío y elevadas temperaturas conforman un ambiente reductor.

Los sistemas metal/TiO₂ son los que más han sido estudiados en relación al fenómeno IMSF y las causas del mismo han sido ampliamente discutidas. Se han sugerido dos propuestas que explican este fenómeno:

- i) Para algunos autores, las perturbaciones asociadas a las interacciones electrónicas que ocurren entre la fase metálica dispersa y el soporte reducido serían un factor determinante [7].
- ii) Para otros investigadores [14,15], el efecto IMSF tiene un origen geométrico, en la que debido a las elevadas temperaturas de reducción las partículas metálicas son parcialmente cubiertas por una delgada capa de soporte reducido, lo que bloquearía con especies TiO_x los sitios Pt^0 (encapsulamiento). En concordancia con esto, ciertas técnicas y, en particular, la microscopía electrónica de alta resolución han corroborado la existencia del cubrimiento de las partículas metálicas por especies TiO_x [14,15].

Además del TiO_2 , otros óxidos reducibles han presentado interacciones IMSF. Se ha informado la existencia de interacciones metal/soporte fuertes en catalizadores de Pt [16], Ni [17], Ir [18] y Rh [19] soportados en CeO_2 . Bernal y col. [20] estudiaron mediante microscopía electrónica de alta resolución catalizadores de Pt soportado en CeO_2 . Para temperaturas de reducción inferiores a $500^\circ C$ no observaron ni encapsulamiento ni formación de aleaciones Pt-Ce. Cuando la reducción se realizó a $700^\circ C$, sí se observó encapsulamiento del Pt por parte de especies CeO_x ; mientras que la reducción a $900^\circ C$ produjo la formación de aleaciones entre Pt y Ce.

A continuación, se estudia el efecto de la temperatura de reducción en el comportamiento catalítico de catalizadores Pt/ TiO_2 en la reacción de conversión de CO.

V.4.2.1. Efecto de la temperatura de reducción en catalizadores Pt/TiO₂

V.4.2.1.a. Influencia de la temperatura de reducción en la quimisorción de H₂

A los fines de analizar la influencia de la temperatura de reducción en la capacidad de quimisorción de H₂ de catalizadores Pt/TiO₂, distintas porciones de una muestra Pt(0,5%)/TiO₂ fueron reducidas a diferentes temperaturas y se determinó la dispersión mediante quimisorción de H₂ en el equipo volumétrico estático mencionado en el apartado III.3.3.1.a. En la *Tabla V.10* se detallan las condiciones de reducción empleadas y los valores de dispersión (D_{Pt}) obtenidos.

Tabla V.10. Efecto de la temperatura de reducción sobre la capacidad de quimisorción de H ₂ de Pt/TiO ₂ (Efecto IMSF).		
T_{reducción} (°C)	Condiciones de reducción	D_{Pt} (%)^a
250	H ₂ – 80 mL/min – 1 hora	50
300		49
400		35
500		14
^a Determinado por quimisorción volumétrica estática de H ₂ a temperatura ambiente.		

De acuerdo a los resultados (*Tabla V.10*) se observa que un aumento en la temperatura de reducción disminuye la capacidad de quimisorción de H₂ del catalizador Pt/TiO₂. Temperaturas de reducción superiores a los 300°C inducen el efecto IMSF [21], esto se manifiesta en la caída de la cantidad de H₂ quimisorbido.

V.4.2.1.b. Influencia de la temperatura de reducción en la adsorción de CO

El efecto IMSF también se evaluó mediante experiencias de adsorción de CO a 30°C empleando la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier por reflectancia difusa (DRIFTS). En la *Figura V.7(a-d)* se muestran los espectros de adsorción de CO obtenidos para la muestra reducida a 250, 300, 400 y 500°C, respectivamente.

En todos los espectros (*Figura V.7 (a-d)*) se aprecia la banda característica de CO adsorbido en forma lineal sobre Pt^0 entre $2040\text{-}2050\text{ cm}^{-1}$; mientras que alrededor de 1800 cm^{-1} se ve la banda atribuida a Pt-CO-Pt (adsorción puente del CO).

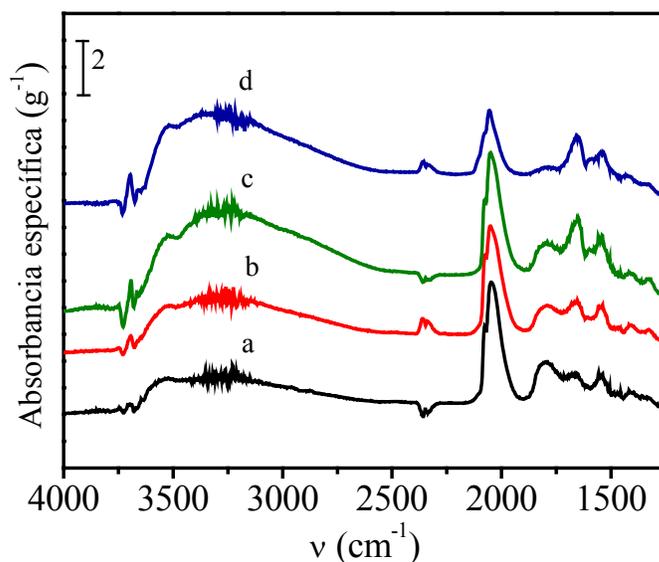


Figura V.7. Espectros DRIFTS para la adsorción de CO a 30°C en Pt/TiO_2 reducida en flujo de H_2 ($60\text{ mL}/\text{min}$) a: (a) 250°C , (b) 300°C , (c) 400°C y (d) 500°C .

En el espectro *d* (*Figura V.7*), obtenido para la muestra reducida a 500°C , se observa claramente que la banda correspondiente a la adsorción lineal de CO en sitios Pt^0 posee menor intensidad que las correspondientes a cuando la muestra se reduce a 250 , 300 y 400°C (*Figura V.7*, espectros *a-c*), lo que también se manifiesta en la disminución del área de la banda atribuida a Pt⁰-CO (*Tabla V.11*). Dicha disminución de área después de haber reducido a la muestra a 500°C indica la disminución de la capacidad de adsorción de CO debido a las interacciones metal-soporte fuertes (IMSF).

Tabla V.11. Efecto de la temperatura de reducción sobre la capacidad de adsorción de CO de Pt/TiO₂ (Efecto IMSF).

T _{reducción} (°C)	D _{Pt} (%) ^a	Área bajo la banda Pt ⁰ -CO
250	50	387,68
300	49	383,72
400	35	362,76
500	14	183,81

^a Determinado por quimisorción volumétrica estática de H₂ a temperatura ambiente.

Por otra parte, la intensidad de la banda correspondiente a CO adsorbido sobre Pt⁰ tipo puente, en la región 1800 cm⁻¹ también disminuye a medida que aumenta la temperatura de reducción, lo que indica menos sitios Pt⁰ accesibles en las muestras reducidas a mayor temperatura.

V.4.2.1.c. Influencia de la temperatura de reducción en la actividad catalítica

La *Figura V.8.A* muestra las curvas de conversión de CO en función del tiempo obtenidas a 250°C para Pt/TiO₂ reducido a 250 y a 300°C y la *Figura V.8.B* las correspondientes a las muestras reducidas a 400 y 500°C. Como se observa en los perfiles temporales, el comportamiento catalítico prácticamente no fue afectado por el efecto IMSF. Además, en la *Tabla V.12* se presentan los resultados de conversión inicial de CO (%X_{CO} inicial), de velocidad inicial de reacción (r_{CO}⁰, mol CO/g_{cat}.h), de velocidad específica de reacción (r'_{CO}, mol CO/g_{Pt}.h) y de velocidad intrínseca de reacción (N_{CO}, h⁻¹).

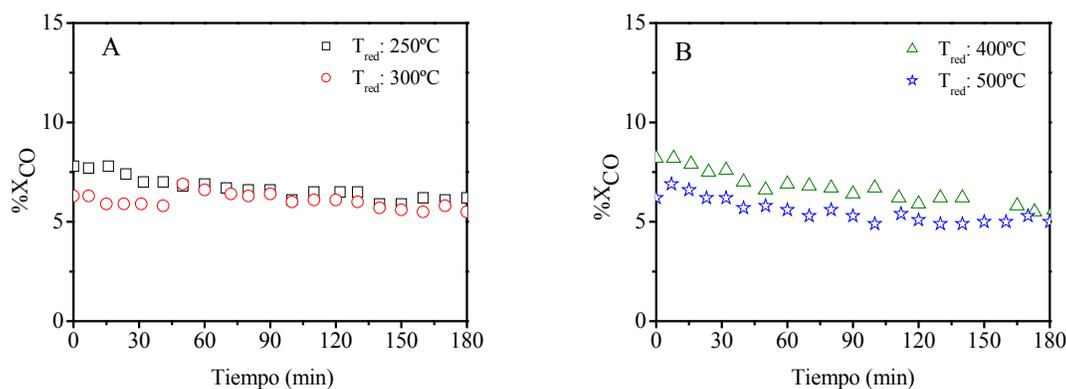


Figura V.8. Efecto de la temperatura de reducción en la actividad de Pt/TiO₂ en la reacción WGS (EFC, T_{reacción}: 250°C; Masa de cat.: 50 mg; 3%CO/3% H₂O/N₂).

Tabla V.12. Efecto de la temperatura de reducción en la actividad de Pt/TiO₂ en la reacción de conversión de CO.

T _{reducción} (°C)	%X _{CO} inicial	r _{CO} ⁰ (mol CO/g _{cat} .h)	r _{CO} ¹ (mol CO/g _{Pt} .h)
250	7,8	0,035	6,980
300	6,9	0,031	6,270
400	8,2	0,038	7,569
500	6,2	0,028	5,591

Los resultados de velocidad de reacción obtenidos para la muestra Pt/TiO₂ reducida a distintas temperaturas (*Tabla V.12*) son similares. Por lo tanto, se puede decir que las interacciones metal/soporte fuertes no influyen significativamente en el comportamiento del catalizador en la reacción de conversión de CO.

En consecuencia, se puede afirmar que el H₂O, uno de los reactivos de la WGS, contribuye a revertir el efecto IMSF. Estos resultados están de acuerdo con lo citado por Haller y Resasco [22].

V.4.3. Efecto de las características fisicoquímicas del soporte en el comportamiento catalítico

V.4.3.1. Catalizadores Pt/TiO₂

Con el objetivo de estudiar la influencia de las características morfológicas del soporte en la reacción WGS, se prepararon dos muestras Pt (0,5%)/TiO₂ utilizando como soporte dos TiO₂ comerciales. Ambas muestras fueron preparadas por el método de impregnación a humedad incipiente usando solución de [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂.

V.4.3.1.a. Caracterización de soportes

Superficie específica y difracción de rayos X

Las características de los soportes (origen; denominación; composición de fases cristalinas; tamaño de cristal de TiO₂; superficie específica, S_g) se detallan en la *Tabla V.13*.

Tabla V.13. Características de los soportes (TiO ₂).				
Origen	Denominación	Composición	Tamaño de cristal de TiO₂ (Å)^a	S_g (m²/g)^b
Degussa-Hüls P25	TiO ₂ -D	75% anatasa 25% rutilo	219	54
Hombifine N	TiO ₂ -H	100% anatasa	118	186

^a Calculado a partir de los resultados de DRX mediante la ecuación de Debye-Scherrer.
^b Determinada mediante adsorción de N₂ a -196°C utilizando el método BET.

Los valores de superficie específica de los soportes (*Tabla V.13*) son muy diferentes; el TiO₂ Degussa-Hüls P25 (TiO₂-D) posee un área de 54 m²/g mientras que la correspondiente al soporte Hombifine N (TiO₂-H) es de 186 m²/g.

En la *Figura V.9* se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para ambos soportes. En la misma se observa que la muestra TiO₂-H está formada solamente por la fase anatasa, a diferencia de la muestra TiO₂-D que además de la fase anatasa también posee un 25% de fase rutilo. A partir de los espectros de DRX y utilizando la ecuación de Debye-Scherrer se calcularon los tamaños de los cristales de TiO₂ (*Tabla V.13*). Según estos

resultados, el tamaño de cristal de la muestra TiO₂-D es aproximadamente el doble del tamaño del cristal de la TiO₂-H.

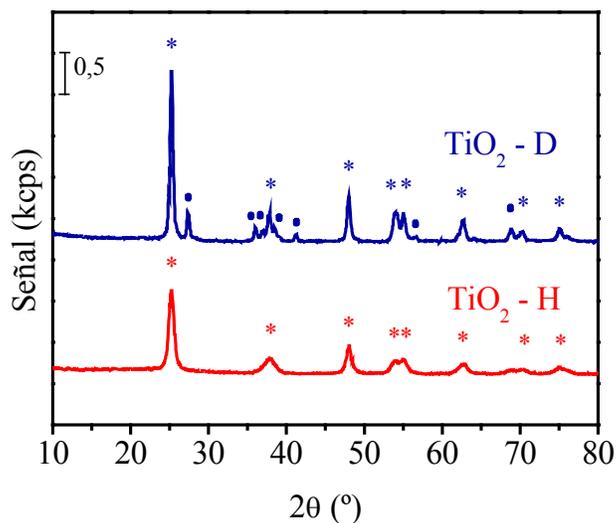


Figura V.9. Espectros de DRX de los diferentes TiO₂ usados como soporte (* anatasa - • rutilo). Velocidad de barrido: 2°/min.

Caracterización de la acidez: DTP-NH₃ y FT-IR de piridina

La acidez de las muestras TiO₂-D y TiO₂-H fue estudiada por desorción a temperatura programada de amoníaco preadsorbido a 100°C. En la *Figura V.10* se presentan los perfiles de desorción de amoníaco, en una corriente de He de 60 mL/min y con una rampa de temperatura de 10°C/min. Midiendo las áreas bajo las curvas se determinó la densidad másica de sitios ácidos, y con el dato del área superficial (*Tabla V.13*) se determinó la densidad superficial de sitios ácidos. Estos resultados se muestran en la *Tabla V.14* junto con las temperaturas correspondientes a los máximos de la curva de desorción de amoníaco.

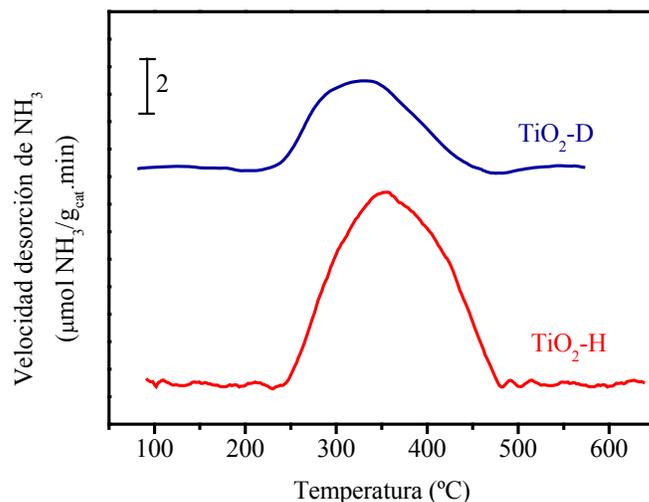


Figura V.10. Curvas de DTP-NH₃ de amoníaco preadsorbido a 100°C (Rampa de calentamiento: 10°C/min, Caudal He: 60 mL/min), obtenidos por seguimiento de la señal de NH₃ por espectroscopía de masas.

Para TiO₂-D la elusión de amoníaco preadsorbido dio lugar a una curva con un máximo situado 335°C; mientras que, para TiO₂-H el máximo se encuentra a 355°C, respectivamente. Los valores de temperatura anteriores indican que la fuerza de los sitios ácidos de ambos soportes es medianamente fuerte.

En la *Tabla V.14* se observa que la densidad másica de sitios es superior para la muestra TiO₂-H y la densidad superficial de sitios es similar en ambos soportes.

Soporte	DTP-NH ₃		
	(µmol/g) ^{*1}	(µmol/m ²) ^{*2}	T _{máx} (°C) ^{*3}
TiO ₂ -D	43	0,8	335
TiO ₂ -H	115	0,6	355

^{*1} Densidad másica de sitios, obtenida por integración de la curva velocidad de desorción de amoníaco en función del tiempo. ^{*2} Densidad superficial de sitios, obtenida a partir de la densidad másica y el área específica de la muestra. ^{*3} Temperatura correspondiente al máximo de la curva velocidad de desorción de amoníaco vs. temperatura.

La naturaleza de los sitios ácidos superficiales se determinó por espectroscopía IR utilizando piridina como molécula sonda. En la *Figura V.11* se presentan, para TiO₂-D y TiO₂-H, los espectros FTIR de piridina adsorbida a temperatura ambiente y evacuada a 25, 100 y 200°C en la región 1400-1700 cm⁻¹.

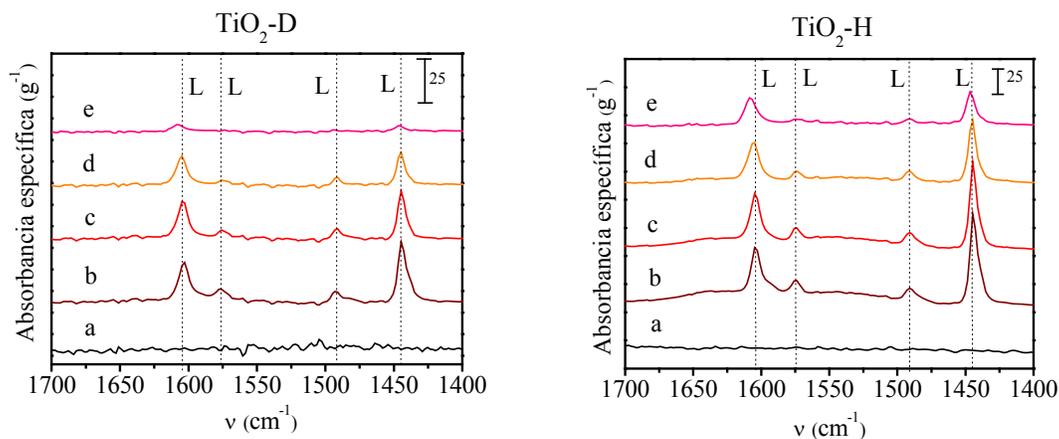


Figura V.11. Espectros IR de los soportes TiO₂ en la región 1700-1400 cm⁻¹ para: **a)** Matriz evacuada a 450°C, **b)** Piridina adsorbida a temperatura ambiente, **c)** Piridina evacuada a 25°C, **d)** 100°C y **e)** 200°C.

Los espectros tomados después de la evacuación de piridina a 100°C para ambos soportes (*Figura V.11-d*) muestran bandas a 1604, 1576, 1490 y 1444 cm⁻¹ características de los sitios de Lewis [23]. En la *Tabla V.15* se presentan los valores obtenidos de las áreas de las bandas situadas a 1444 cm⁻¹ en ambos soportes. Se observa que la cantidad de sitios Lewis por gramo es significativamente mayor en TiO₂-H que en TiO₂-D, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos mediante TPD de NH₃ (*Tabla V.14*).

La presencia de bandas alrededor de 1540-1550 cm⁻¹ se atribuye a sitios ácidos de Brønsted. Sin embargo, para las muestras TiO₂-D y TiO₂-H no se observan bandas en ese rango de número de onda.

Tabla V.15. Caracterización de la acidez de las muestras: FTIR de piridina (T _{desgasado} : 100°C)	
Soporte	Sitios ácidos de Lewis (L) (área/g)
TiO ₂ -D	168
TiO ₂ -H	558

V.4.3.1.b. *Caracterización de los catalizadores*

Superficie específica y dispersión metálica

Las características de los catalizadores Pt/TiO₂ (denominación; superficie específica, S_g; dispersión metálica, D_{Pt}) se detallan en la *Tabla V.16*.

Comparando las *Tablas V.13* y *V.16*, se observa que las superficies específicas de los soportes fueron similares a las de los catalizadores respectivos. Esto indica que el agregado del Pt no modificó sustancialmente el área específica de los soportes.

Es importante mencionar que ambos catalizadores, tanto Pt/TiO₂-D como Pt/TiO₂-H, poseen valores de dispersión metálica similares (*Tabla V.16*).

Tabla V.16. Características de los catalizadores Pt/TiO ₂ .		
Denominación	S_g (m²/g)^a	D_{Pt} (%)^b
Pt/TiO ₂ -D	56	13
Pt/TiO ₂ -H	172	11

^aDeterminada mediante adsorción de N₂ a -196°C utilizando el método BET.
^bDeterminada por quimisorción volumétrica estática de H₂ a temperatura ambiente.

Reducción a temperatura programada

Los perfiles de reducción a temperatura programada obtenidos para las muestras Pt/TiO₂-H y Pt/TiO₂-D se presentan en la *Figura V.12*. En ambos se observan dos picos de consumo de H₂, uno a baja temperatura (< 150°C) y otro alrededor de 300°C. Sin embargo, la intensidad de los mismos es mucho mayor para el catalizador cuyo soporte es TiO₂-H, es decir, para el catalizador cuyo soporte es de mayor área. Panagiotopoulou y col. [8] observaron un comportamiento similar en la reducción de catalizadores de Pt soportado en TiO₂ de diferentes superficies específicas.

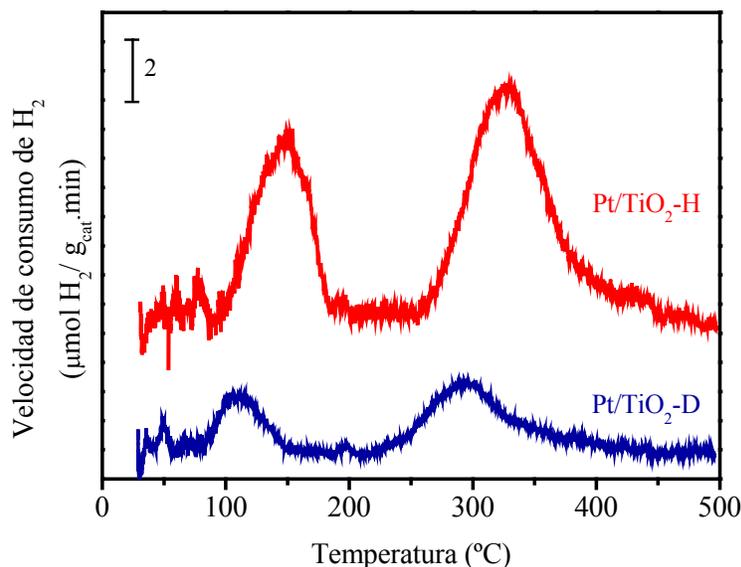


Figura V.12. Perfiles de RTP para Pt/TiO₂-H y Pt/TiO₂-D. Velocidad de calentamiento: 10°C/min, H₂ (5%)/Ar, Caudal: 50 mL/min, Masa de catalizador: 500 mg.

En la *Tabla V.17* se presentan los consumos de H₂ calculados a partir de los perfiles de RTP. El consumo total obtenido para Pt/TiO₂-H es superior al esperado si se considera la reducción de PtO₂. En consecuencia, se puede relacionar el consumo adicional de H₂ con la reducción catalizada por Pt del soporte [8]. El TiO₂ se reduce parcialmente a TiO_{2-x} a temperaturas superiores a 500°C, de acuerdo a la siguiente reacción: $\text{TiO}_2 + x \text{H}_2 \rightarrow \text{TiO}_{2-x} + x \text{H}_2\text{O}$ ($x < 2$). Esta reacción es promovida por la presencia de cristalitas metálicas y se ha sugerido que es el origen del efecto IMSF [21].

Para la muestra Pt/TiO₂-D el consumo total obtenido es inferior al esperado si se considera la reacción $\text{PtO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Pt}^0 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Cuando se estudió el efecto de la temperatura de calcinación en catalizadores Pt/TiO₂ (*apartado V.4.2.1.a*) se observó un comportamiento similar cuando la calcinación se realiza a más de 100°C y se sugirió que el fenómeno puede deberse a parte de la fase metálica se reduce durante el acondicionamiento a $T > 100^\circ\text{C}$.

Tabla V.17. Consumos de H₂ de los catalizadores Pt/TiO₂.

Catalizador	Consumo del 1 ^{er} pico (μmol H ₂ /g _{cat})	Consumo del 2 ^o pico (μmol H ₂ /g _{cat})	Consumo total (μmol H ₂ /g _{cat})	Consumo teórico H ₂ (μmol H ₂ /g _{cat})*
Pt/TiO ₂ -H	23,2	63,6	86,8	51,2
Pt/TiO ₂ -D	6,6	29,4	36,0	54,0

* Considerando: $\text{PtO}_2 \text{ (s)} + 2 \text{ H}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{Pt}^0 \text{ (s)} + 2 \text{ H}_2\text{O (g)}$

V.4.3.1.c. Actividad catalítica

Los catalizadores calcinados y reducidos fueron ensayados en la reacción de conversión de CO en el equipo de flujo continuo (EFC). Las condiciones de reducción y reacción se detallan en la *Tabla V.18* las curvas de conversión de CO versus tiempo para cada catalizador se muestran en la *Figura V.13*.

Tabla V.18 Condiciones de reducción y reacción utilizadas para las muestras Pt/TiO₂-D y Pt/TiO₂-H.

Reducción	H ₂ (60 mL/min) T _{amb} - 5°C/min - 250°C (1 h 30 min)
Reacción	3% H ₂ O/ 3% CO/ N ₂ (330 mL/min) 250°C – 50 mg catalizador

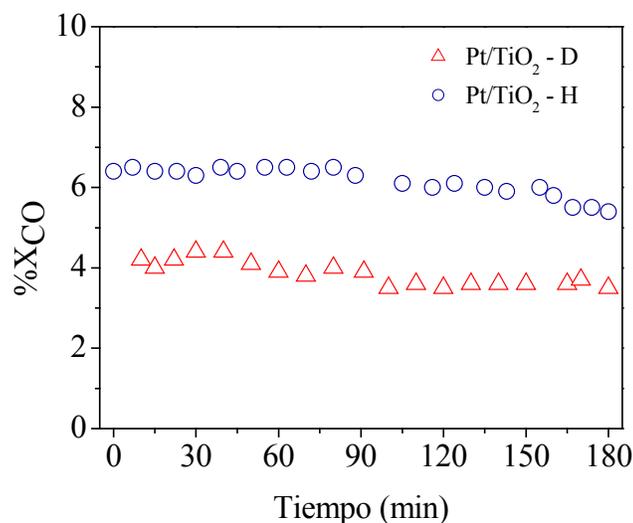


Figura V. 13 Efecto de la superficie específica del soporte en el comportamiento catalítico de catalizadores Pt/TiO₂ (EFC, T_{reacción}: 250°C; Masa de cat.: 50 mg; 3%CO/3% H₂O/N₂).

De acuerdo a los resultados de la *Tabla V.19*, se observa un incremento considerable de la velocidad de reacción inicial y de la velocidad específica cuando se utiliza el soporte de alta superficie específica, TiO₂-H, respecto de cuando se usa TiO₂ de baja área, TiO₂-D. Además, la actividad por sitio metálico calculada para el catalizador Pt/ TiO₂-H es dos veces el valor obtenido para Pt/TiO₂-D. Los resultados obtenidos muestran que el comportamiento catalítico de los catalizadores Pt/TiO₂ en la reacción depende notablemente del tipo de soporte empleado.

Tabla V.19. Actividad catalítica de catalizadores Pt/TiO₂.

Catalizador	%X _{CO} inicial	r _{CO} ⁰ (mol CO/g _{cat} ·h)	r _{CO} ['] (mol CO/g _{Pt} ·h)	N _{CO} (h ⁻¹)
Pt/ TiO ₂ - D	4,2	0,018	3,653	5483
Pt/ TiO ₂ -H	6,4	0,029	5,850	10376

La mayor reducibilidad observada cuando el platino se encuentra soportado en TiO₂ de elevada superficie específica puede explicar el mejor comportamiento catalítico de Pt/TiO₂-H frente a Pt/TiO₂-D. Panagiotopoulou y col. [8] afirman que al incrementar la reducibilidad del soporte aumenta la conversión de CO, independientemente de cuál sea el mecanismo de reacción involucrado. La influencia del soporte sería directa en caso de que el mecanismo fuera redox e indirecta en el caso del mecanismo asociativo (mediado por especies formiato).

Por otra parte, el soporte TiO₂-H está formada solo por fase anatasa, mientras que TiO₂-D es una mezcla de fases anatasa y rutilo. Esto permitiría pensar que la reacción podría verse favorecida por un tipo de fase cristalina en particular. Sin embargo, estudios anteriores [8] realizados empleando tres TiO₂ comerciales constituidas únicamente por fase anatasa de diferentes superficies específicas y otra conformada por una mezcla anatasa (75%)/rutilo

(25%) demuestran que la actividad catalítica es mayor cuando el TiO_2 posee mayor superficie específica independientemente de la estructura cristalina del mismo.

Según los resultados de DTP- NH_3 y FT-IR de piridina, TiO_2 -H posee una mayor densidad de sitios ácidos Lewis débiles que TiO_2 -D. Al ser el CO una base débil, TiO_2 -H tiene mayor tendencia a adsorber CO; esto permitiría explicar el mejor comportamiento catalítico de Pt/ TiO_2 -H frente a Pt/ TiO_2 -D.

V.4.3.2. Catalizadores Pt/ CeO_2

V.4.3.2.a. Caracterización de los soportes

Superficie específica y difracción de rayos X

Otro óxido empleado para evaluar la influencia de las características morfológicas de los soportes en la reacción WGS fue CeO_2 . Los soportes empleados son de diferentes orígenes: uno, comercial de elevada superficie específica y el otro, preparado mediante la técnica de precipitación (*apartado IV.2.1.2.a*), de baja área. En la *Tabla V.20* se presentan las características de los soportes.

Tabla V.20. Características de los soportes (CeO_2).			
Origen	Denominación	Tamaño del cristal de CeO_2 (Å)^a	S_g (m^2/g)^b
Comercial Rhodia HSA5	CeO_2 -C	69	260
Preparado por precipitación	CeO_2 -P	159	54

^a Calculado a partir de los resultados de DRX mediante la ecuación de Debye-Scherrer.
^b Determinada mediante adsorción de N_2 a -196°C utilizando el método BET.

Los difractogramas de rayos X obtenidos para los soportes CeO_2 -P y CeO_2 -C calcinados a 600°C se muestran en la *Figura V.14*. En ambos espectros se observa la presencia de una estructura fluorita cúbica, cuyos picos característicos son: $2\theta \approx 28,6^\circ$ y $2\theta \approx 33^\circ$. Para el soporte CeO_2 -C, los picos de difracción son más anchos y de menor intensidad

que los correspondientes a $\text{CeO}_2\text{-P}$, tal como es de esperarse cuando el tamaño de cristal es menor.

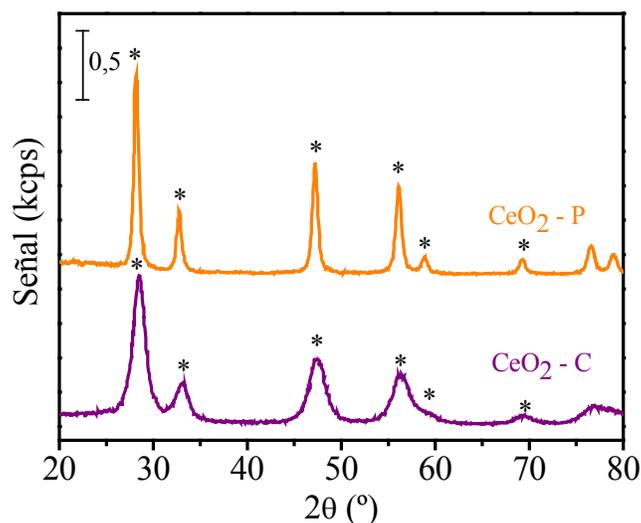


Figura V.14. Espectros de DRX de las diferentes CeO_2 empleadas como soportes (* Fluorita cúbica). Velocidad de barrido: $2^\circ/\text{min}$.

Reducción a temperatura programada

En la *Figura V.15* se muestran los perfiles de RTP de los soportes $\text{CeO}_2\text{-P}$ y $\text{CeO}_2\text{-C}$. En ambos casos se observa un pico de consumo de H_2 con máximo alrededor de 500°C que se atribuye a la reducción superficial de la CeO_2 . En la *Figura V.15* no se muestra el pico correspondiente a la reducción del CeO_2 *bulk* que ocurre a más de 800°C . En base a los resultados que se presentan en la *Tabla V.21* el consumo de H_2 calculado a partir de los perfiles es 4 veces superior para el soporte de mayor superficie específica, $\text{CeO}_2\text{-C}$.

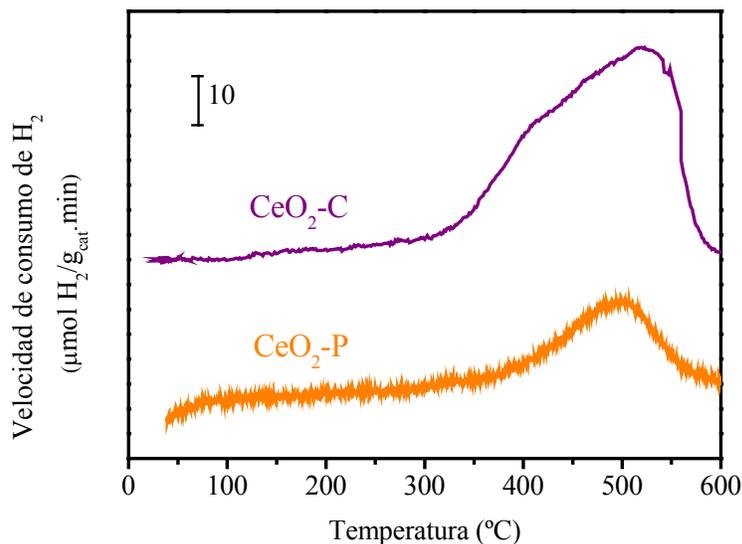


Figura V.15. Perfiles de RTP para CeO₂-P y CeO₂-C. Velocidad de calentamiento: 10°C/min, H₂ (5%)/Ar, Caudal: 50 mL/min, Masa de catalizador: 500 mg.

Tabla V.21. Consumos de H₂ de los soportes CeO₂.

Muestra	Consumo de H ₂ (µmol H ₂ /g _{cat})
CeO ₂ -P	224,5
CeO ₂ -C	935,3

V.4.3.2.b. Caracterización de los catalizadores

Superficie específica y dispersión metálica

Los catalizadores se prepararon mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente con solución de [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂. El volumen de solución utilizado fue el requerido para obtener una carga metálica de 0,4% Pt. Las características de las muestras se presentan en la *Tabla V.22*.

El valor de la dispersión metálica del catalizador Pt/CeO₂-C fue ligeramente superior al de Pt/CeO₂-P (*Tabla V.22*). Esto indicaría que una mayor superficie específica del soporte

no afecta significativamente a la fracción metálica expuesta cuando se utiliza CeO_2 como soporte.

Tabla V.22. Características de los catalizadores Pt/CeO₂.

Denominación	S _g (m ² /g) ^a	D _{Pt} (%) ^b
Pt/CeO ₂ -C	242	49
Pt/CeO ₂ -P	41	37

^a Determinada mediante adsorción de N₂ a -196°C utilizando el método BET.
^b Determinada mediante quimisorción por pulsos de H₂ a temperatura subambiente.

Reducción a temperatura programada

En la *Figura V.16* se presentan los perfiles de RTP obtenidos para los catalizadores Pt/CeO₂ y en la *Tabla V.23* los consumos de H₂ calculados a partir de dichos perfiles. Para Pt/CeO₂-P se observa un pico con máximo a 160°C y un hombro alrededor de 200°C. Si se considera que el primer pico corresponde a la reducción del platino según: $\text{PtO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Pt}^0 + 2 \text{H}_2\text{O}$, el consumo de H₂ calculado (185 μmol H₂) es muy superior al teórico (41 μmol H₂). Por lo tanto, el consumo de H₂ no sólo se podría asignar a la reducción del PtO₂ sino también a la reducción de CeO₂ superficial [24].

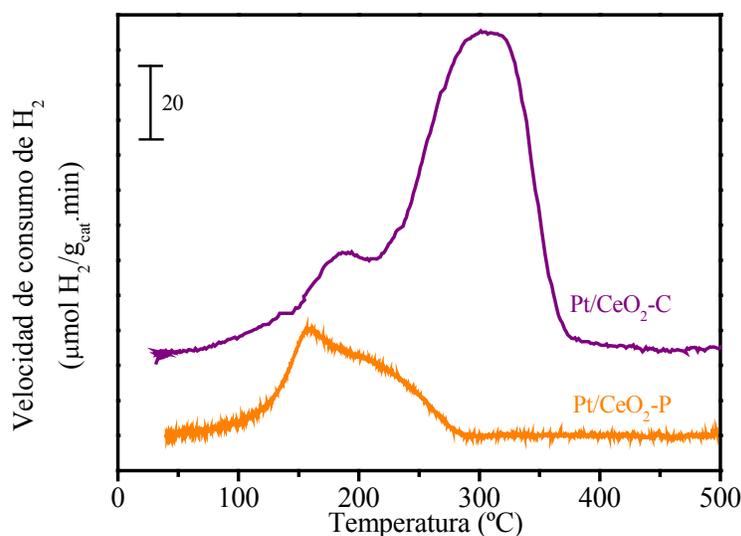


Figura V.16. Perfiles de RTP para Pt/CeO₂-P y Pt/CeO₂-C. Velocidad de calentamiento: 10°C/min, H₂ (5%)/Ar, Caudal: 50 mL/min, Masa de catalizador: 500 mg.

Para Pt/CeO₂-C se observan dos picos uno a 300°C y otro a 190°C. El primer pico podría atribuirse a la reducción de PtO₂; sin embargo el consumo de H₂ calculado (311,8 μmol H₂) es mucho mayor al teórico (41 μmol H₂). En consecuencia, también para esta muestra se puede afirmar que la presencia del metal cataliza la reducción del CeO₂ superficial.

Tabla V.23. Consumos de H ₂ de los catalizadores Pt/CeO ₂ .				
Catalizador	Consumo del 1^{er} pico (μmol H₂/g_{cat})	Consumo del 2^o pico (μmol H₂/g_{cat})	Consumo total (μmol H₂/g_{cat})	Consumo teórico H₂ (μmol H₂/g_{cat})*
Pt/CeO ₂ - P	185,0	131,2	316,2	41,0
Pt/CeO ₂ - C	311,8	715,8	1027,6	41,0
* Considerando: PtO _{2 (s)} + 2 H _{2 (g)} → Pt ⁰ _(s) + 2 H ₂ O _(g)				

El consumo total de H₂ calculado para el catalizador Pt/CeO₂-C fue 1027,6 μmol H₂/g_{cat}, mientras que para Pt/CeO₂-P fue 316,2 μmol H₂/g_{cat}. El mayor consumo observado para la muestra Pt/CeO₂-C indica que las propiedades redox y la capacidad de almacenamiento de oxígeno de este tipo de catalizadores está directamente relacionado con la superficie específica del soporte.

V.4.3.2.c. Actividad catalítica

En la *Figura V.17* se muestran los perfiles temporales de conversión de CO obtenidos para los catalizadores Pt/CeO₂ y en la *Tabla V.24* los resultados de velocidad inicial de reacción (r_{CO}^0 , mol CO/ g_{cat}.h), velocidad específica de reacción (r'_{CO} , mol CO/g_{Pt}.h) y velocidad intrínseca de reacción (N_{CO} , h⁻¹).

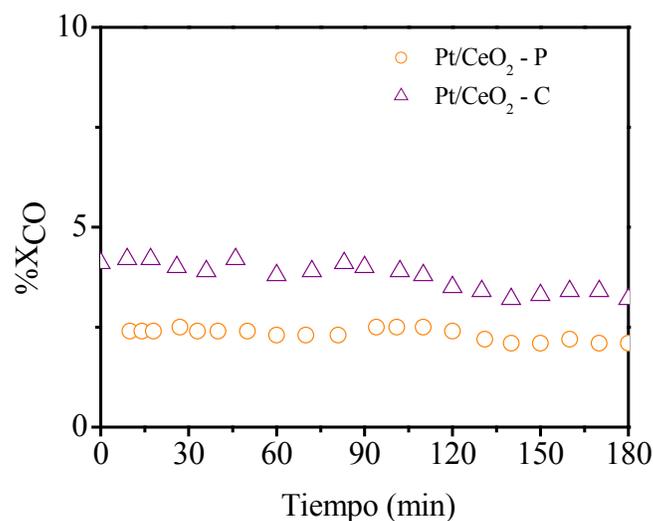


Figura V.17. Efecto de la superficie específica del soporte en el comportamiento catalítico de catalizadores Pt/CeO₂ (EFC, T_{reacción}: 250°C; Masa de cat.: 50 mg; 3%CO/3% H₂O/N₂).

Tabla V.24. Actividad catalítica de catalizadores Pt/CeO₂.

Catalizador	r _{CO} ⁰ (mol CO/g _{cat} .h)	r _{CO} ['] (mol CO/g _{Pt} .h)	N _{CO} (h ⁻¹)
Pt/ CeO ₂ -P	0,011	2,750	1450
Pt/ CeO ₂ -C	0,019	4,775	1901

En la *Figura V.17* se observa una leve desactivación de las dos muestras, esto coincide con lo informado en otros trabajos [25]. La conversión de CO es mayor cuando se emplea el catalizador soportado en CeO₂ comercial. Por lo tanto, los valores de velocidad inicial de reacción y específica también son mayores para la muestra con soporte de origen comercial, aunque las velocidades intrínsecas de reacción son prácticamente las mismas en ambos casos. Panagiotopoulou y col. [7] tampoco encontraron diferencias en los resultados de velocidad intrínseca cuando evaluaron catalizadores Pt/CeO₂ en la reacción de cambio utilizando soportes de diferentes superficies específicas.

V.5. CONCLUSIONES

En el presente capítulo se estudió la influencia en el comportamiento catalítico de las variables operativas en la preparación y el acondicionamiento de catalizadores de platino.

En primera instancia, se determinó la insensibilidad a la estructura de la reacción de conversión directa de CO a baja temperatura cuando se emplean catalizadores Pt/SiO₂.

Por otra parte, el precursor metálico empleado en la preparación de catalizadores Pt/TiO₂, ya sea H₂PtCl₆ o [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂, no tiene un efecto marcado en su comportamiento en reacción.

La influencia de las condiciones operativas cuando se realiza el acondicionamiento térmico se evaluó también en Pt/TiO₂ y se determinó que la dispersión metálica de catalizadores sin calcinar y calcinados a diferentes temperaturas es prácticamente la misma. Por otro lado, los perfiles de RTP mostraron picos de gran área alrededor de 110°C para los catalizadores tratados a temperaturas inferiores a 100°C lo que probablemente se deba a la descomposición del precursor metálico junto a la reducción de la fase metálica. Cuando se calcinó a temperaturas superiores a 100°C, los consumos de H₂ calculados fueron muy inferiores a los teóricos considerando la reacción: $\text{PtO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Pt}^0 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Probablemente este comportamiento se deba a que durante la descomposición del precursor se generen NH₃ y especies NO_x que reducen al PtO₂.

Además, se verificó que las interacciones metal-soporte fuertes (IMSF) no influyen en el comportamiento de Pt/TiO₂ en la conversión de CO a baja temperatura debido a que los compuestos involucrados en la reacción conforman un sistema redox que revierte el efecto IMSF.

También se estudió la influencia de las características morfológicas de los soportes empleando catalizadores de Pt soportado en TiO₂ y CeO₂, ambos de alta y baja superficie específica. La velocidad intrínseca de reacción no cambia cuando se utilizan catalizadores de

Pt soportado en CeO_2 de alta y baja superficie específica. Por el contrario, cuando el Pt se encuentra soportado en TiO_2 de elevada superficie específica la velocidad intrínseca de reacción aumenta notablemente.

El comportamiento catalítico del platino en la reacción WGS depende significativamente del soporte utilizado. Sin embargo, los resultados obtenidos cuando se varían las condiciones de preparación y acondicionamiento de estos catalizadores no explican las diferencias observadas en reacción. Es factible entonces, que la diferencia en la actividad de cada formulación se deba a mecanismos de reacción propios para cada sistema platino/soporte. En base a esta hipótesis, si se pretende justificar debidamente el comportamiento del platino soportado en distintos óxidos es necesario estudiar el mecanismo de reacción en cada uno de los sistemas de interés.

BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] M.J.L. Ginés, N. Amadeo, M. Laborde, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. A: General* 131 (1995) 283.
- [2] G.C. Chinchén, K.C. Waugh, D.A. Whan, *Appl. Catal.* 25 (1986) 101.
- [3] P.Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *J. Catal.* 225 (2004) 327.
- [4] P. Aben, *J. Catal.* 10 (1968) 224.
- [5] T.F. Garetto, A. Borgna, E. Benvenuto, C.R. Apesteguía, "Proceedings, 12th Iberoamerican Symposium on Catalysis", Vol. I (1990) 585.
- [6] I.M. Kolthoff, "Análisis Químico Cuantitativo" Ed. Nogar 4ª Edición (1975).
- [7] P.Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *Catal. Today* 112 (2006) 49.
- [8] P.Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D.I. Kondarides, S. Boghosian, *J. Catal.* 240 (2006) 114.
- [9] P.Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, D.I. Kondarides, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 16.
- [10] A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, R. Zanella, G. Díaz, J.M. Saniger, *J. Molec. Catalysis A: Chemical* 278 (2007) 200
- [11] M.K. Oudenhuijzen, P.J. Kooyman, B. Tappel, J.A. van Bokhoven, D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 205 (2002) 135.
- [12] S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. López Cartes, J.A. Pérez Omil, J.M. Pintado, *Catal. Today* 77 (2003) 385.
- [13] M. Bowker, P. Stone, R.A. Bennett, N. Perkins, *Surf. Sci.* 497 (2002) 155.
- [14] E.J. Braunschweig, A.D. Logan, A.K. Datye, D.J. Smith, *J. Catal.* 118 (1989) 227.
- [15] S. Bernal, F.J. Botana, J.J. Calvino, C. López, J.A. Pérez Omil, J.M. Rodríguez-Izquierdo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 2799.
- [16] P. Meriaudeau, J.F. Dutel, M. Dufaux, C. Naccache, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 11 (1982) 95.
- [17] Barrault, A. Alouche, V. Paul-Boncour, L. Hilaire, A. Percheron-Guegan, *Appl. Catal.* 46 (1989) 269.
- [18] M. Guenin, P.N. Da Silva, R. Fretty, *Appl. Catal.* 27 (1986) 313.
- [19] J. Cunningham, S. O'Brien, J. Sanz, J.M. Rojo, J.A. Soria, J.L.G. Fierro, *J. Mol. Catal.* 57 (1990) 379.
- [20] S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. Larese, J.A. Pérez Omil, J.M. Pintado, *Catal. Today* 50 (1999) 175.
- [21] K.G. Azzam, I.V. Babich, K. Seshan, L. Lefferts, *Appl. Catal. A: General* 338 (2008) 66.
- [22] G.L. Haller, D.E. Resasco, *Adv. Catal.* 36 (1989) 173.
- [23] M.I. Zaki, M.A. Hasan, F.A. Al-Sagheer, L. Pasupulety, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 190 (2001) 261.
- [24] G. Jacobs, A. Crawford, L. Williams, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 267 (2004) 27.
- [25] X.Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. Farrauto, *Appl. Catal. B: Environmental* 56 (2005) 69.

CAPÍTULO VI

ESTUDIO DEL MECANISMO DE
REACCIÓN SOBRE
CATALIZADORES DE PLATINO
EMPLEANDO TÉCNICA DRIFTS

Capítulo VI. ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCIÓN SOBRE CATALIZADORES DE PLATINO EMPLEANDO TÉCNICA DRIFTS

	Página
VI.1. INTRODUCCIÓN	VI.3
VI.1.1. Antecedentes bibliográficos	VI.3
VI.2. ESTUDIO DE LA REACCIÓN POR DRIFTS	VI.8
VI.2.1. Catalizadores de platino soportado en óxidos simples	VI.8
<i>VI.2.1.1. Actividad catalítica de los soportes y catalizadores</i>	VI.8
<i>VI.2.1.2. Análisis del mecanismo de reacción en Pt/SiO₂</i>	VI.9
<i>VI.2.1.3. Análisis del mecanismo de reacción en Pt/CeO₂</i>	VI.10
<i>VI.2.1.4. Análisis del mecanismo de reacción en Pt/ZrO₂</i>	VI.14
<i>VI.2.1.5. Análisis del mecanismo de reacción en Pt/TiO₂</i>	VI.16
VI.2.2. Catalizadores de platino soportado en óxidos mixtos	VI.22
<i>VI.2.2.1. Análisis del mecanismo en Pt soportado en óxidos mixtos CeO₂-ZrO₂</i>	VI.22
VI.3. CONCLUSIONES	VI.25
BIBLIOGRAFÍA	VI.27

VI.1. INTRODUCCIÓN

Los resultados presentados en los *Capítulos IV y V* muestran que el comportamiento del platino en reacción depende del soporte utilizado. La actividad intrínseca del platino es hasta dos órdenes de magnitud superior cuando se encuentra soportado en materiales reducibles que cuando se encuentra disperso en óxidos no reducibles. Sin embargo, catalizadores Pt/TiO₂ son más activos que Pt/CeO₂ a pesar de que el CeO₂ es un óxido que se reduce mucho más fácilmente que TiO₂. Evidentemente, el mecanismo de reacción no es el mismo en todas las formulaciones catalíticas. Por ello, determinar cómo procede la reacción de conversión de CO en cada sistema platino/soporte resulta indispensable para justificar el comportamiento en reacción de cada catalizador.

En el presente capítulo se estudia el mecanismo de reacción mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS), técnica que permite realizar el seguimiento de las especies adsorbidas, intermediarios y productos en una celda que actúa como reactor. La evaluación de la reacción se realiza en los soportes SiO₂, CeO₂, ZrO₂ y TiO₂ y en los catalizadores Pt/SiO₂, Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂-ZrO₂ y Pt/TiO₂.

VI.1.1. Antecedentes bibliográficos

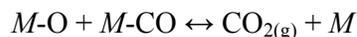
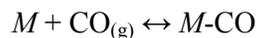
En general, en la bibliografía se proponen dos mecanismos de reacción:

- i) el mecanismo asociativo, que involucra la formación de especies superficiales formiato; y,
- ii) el mecanismo regenerativo o redox.

Sin embargo, dependiendo de la naturaleza del soporte existen variantes para cada uno de los mecanismos mencionados.

Cuando se emplea como soporte SiO₂ o Al₂O₃ (materiales no reducibles) se suelen proponer los siguientes mecanismos:

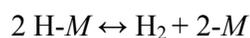
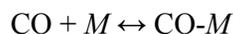
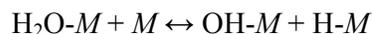
Mecanismo I: Mecanismo monofuncional en el metal



donde M es un sitio metálico.

En el *mecanismo I*, la activación de ambos reactivos, CO y H₂O, se efectúa sobre el metal. Varios estudios [i,ii] proponen que este mecanismo ocurre sobre catalizadores comerciales Cu/ZnO/Al₂O₃ utilizados a nivel industrial. Originalmente, este mecanismo fue propuesto para catalizadores de hierro pero, en general, las expresiones cinéticas deducidas a partir de él son aplicables a catalizadores basados en cobre [iii].

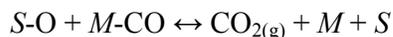
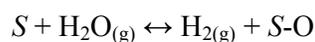
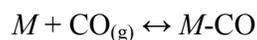
Mecanismo II: Mecanismo asociativo en el metal



En el *mecanismo II*, mediado por especies formiato, el H₂O se disocia en grupos OH adsorbidos que reaccionan con CO para formar los formiatos que finalmente se descomponen en CO₂ e H₂ [iv].

Cuando se utilizan soportes reducibles (CeO₂, ZrO₂, TiO₂, etc.), las etapas involucradas en los mecanismos asociativo y redox son diferentes a las presentadas en los *mecanismos I y II* debido a la intervención del soporte. Las alternativas que se pueden presentar son las siguientes:

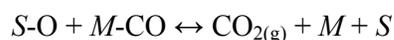
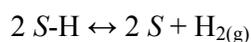
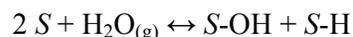
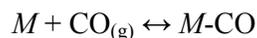
Mecanismo III: Mecanismo bifuncional redox metal-soporte



donde M es un sitio metálico y S es un sitio superficial del soporte.

El *mecanismo III* ha sido propuesto especialmente para catalizadores Pt/CeO₂. Tanto Hilaire y col. [v] como Wang y col. [vi] sugirieron que el CO se adsorbe en el metal y reacciona con oxígeno de la interfase metal-soporte para dar CO₂. Este proceso va acompañado de un cambio en el estado de oxidación Ce⁴⁺ a Ce³⁺. El H₂O reoxida la ceria a Ce⁴⁺ con la consecuente liberación de H₂. Estudios de intercambio isotópico, experiencias de reducción a temperatura programada y medidas de la capacidad de almacenamiento de oxígeno fueron realizadas para fundamentar este mecanismo [5-vii].

Mecanismo IV: Mecanismo bifuncional redox metal-soporte que involucra grupos OH del soporte

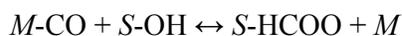
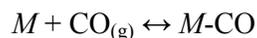


donde M es un sitio metálico y S es un sitio superficial del soporte.

Tanto en el *mecanismo III* como en el *mecanismo IV* se requiere que el H₂O se active en la superficie del soporte. Azzam y colaboradores [viii] propusieron para Pt/TiO₂ que el tratamiento en H₂ a 300°C crea vacancias oxígeno simultáneamente con el pasaje Ti⁴⁺ a Ti³⁺ en la interfase metal/soporte. Las vacancias oxígeno pueden activar el H₂O y liberar H_{2(g)} por

descomposición directa (*mecanismo III*) o por la disociación de la misma en especies adsorbidas OH_{ad} e H_{ad} (*mecanismo IV*).

Mecanismo V: Mecanismo asociativo que involucra al metal y al soporte

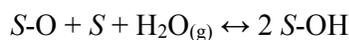
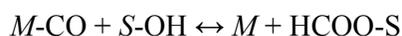
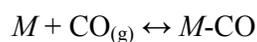


donde M es un sitio metálico y S es un sitio superficial del soporte.

Shido e Iwasawa [ix,x] propusieron este mecanismo para explicar como ocurre la reacción WGS en metales soportados en CeO_2 . Los autores sugirieron que los formiatos superficiales (HCOO_{ad}) originados por la reacción de CO y grupos hidroxilos superficiales en la CeO_2 parcialmente reducida son los intermediarios de reacción. Asimismo, en estudios isotópicos monitoreados por DRIFTS realizados por Jacobs y col.[xi,xii] también se observó la formación de especies formiato.

Se ha sugerido que la presencia de H_2O en el sistema de reacción facilita la descomposición de los intermediarios [9,11], etapa considerada como la determinante de la velocidad de reacción. Es durante esa descomposición donde se produce la regeneración de los grupos OH en la superficie del óxido empleado como soporte. En este mecanismo no se propone ni la remoción de oxígeno ni ningún otro cambio redox en el soporte durante el ciclo de reacción. En la bibliografía, este mecanismo ha sido sustentado por experiencias realizadas con espectroscopía infrarroja, de intercambio isotópico y estudios cinéticos de hidrogenación de CO_2 (reacción WGS inversa) [xiii-xvii].

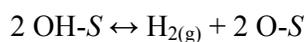
Mecanismo VI: Mecanismo asociativo con formación de intermediarios formiato y regeneración redox del soporte



donde M es un sitio metálico y S es un sitio superficial del soporte.

En este mecanismo propuesto por Azzam y col. [8], el CO_2 se genera tomando oxígeno de la superficie del óxido empleado como soporte, mientras que en el mecanismo asociativo clásico (*mecanismo V*) el oxígeno para formar el CO_2 proviene del H_2O .

Mecanismo VII: Mecanismo vía carbonatos



donde M es un sitio metálico y S es un sitio superficial del soporte.

En este caso en particular, el CO se adsorbe en los sitios metálicos y se forman especies carbonatos superficiales al combinarse también con el oxígeno del soporte. La reacción con H_2O genera CO_2 y grupos OH superficiales que en condiciones de reacción liberan H_2 y regeneran la superficie del soporte [8].

VI.2. ESTUDIO DE LA REACCIÓN POR DRIFTS

VI.2.1. Catalizadores de platino soportado en óxidos simples

VI.2.1.1. Actividad catalítica de los soportes y catalizadores

En la *Tabla VI.1* se resumen los resultados de actividad catalítica presentados en los *Capítulos IV* y *V* para los catalizadores de platino en la reacción WGS a 250°C. El patrón de actividad a dicha temperatura es: Pt/TiO₂-H > Pt/TiO₂-D > Pt/CeO₂ >> Pt/ZrO₂ > Pt/SiO₂.

Tabla VI.1. Actividad catalítica de catalizadores de platino.		
Catalizador	r'_{CO} (mol CO/ g _{Pt} .h) ^a	N_{CO} (h ⁻¹) ^a
Pt/SiO ₂	0,588	211
Pt/CeO ₂	2,750	1450
Pt/ZrO ₂	1,649	418
Pt/TiO ₂ -D ^b	3,653	5483
Pt/TiO ₂ -H ^c	5,850	10376

^a Resultados obtenidos en EFC, T_{reacción}: 250°C; 3%CO/3% H₂O/N₂; W/F_{CO}⁰ = 2,14 g.h/mol.
^b TiO₂-D: TiO₂ Degussa-Hüls, Sg = 54 m²/g
^c TiO₂-H: TiO₂ Hombifine, Sg = 186 m²/g

En la *Figura VI.1* se presentan las curvas de conversión en función de la temperatura para los catalizadores de la *Tabla VI.1* y para el CeO₂, único soporte activo en la reacción WGS. Se verificó, en efecto, que no hubo conversión de CO al aumentar la temperatura hasta 400°C sobre SiO₂, ZrO₂ y ambas titanias. Las curvas X_{CO} vs T de la *Figura VI.1* son consistentes experimentalmente con los obtenidos mediante la técnica DRIFTS (y que se mostrarán a continuación), dado que los espectros DRIFTS fueron obtenidos en condiciones de reacción a temperatura creciente.

En la *Figura VI.1* se observa que el CeO₂ es activo cuando la temperatura supera los 250°C. En cambio, los catalizadores de Pt ya comienzan a convertir CO al alcanzarse temperaturas de alrededor de 150°C. Los catalizadores de la *Figura VI.1* mostraron el siguiente orden de actividad para la reacción WGS: Pt/TiO₂-H > Pt/TiO₂-D > Pt/CeO₂ >

$\text{Pt}/\text{ZrO}_2 > \text{Pt}/\text{SiO}_2$, el cual coincide con el determinado mediante las experiencias X_{CO} vs tiempo (*Tabla VI.1*).

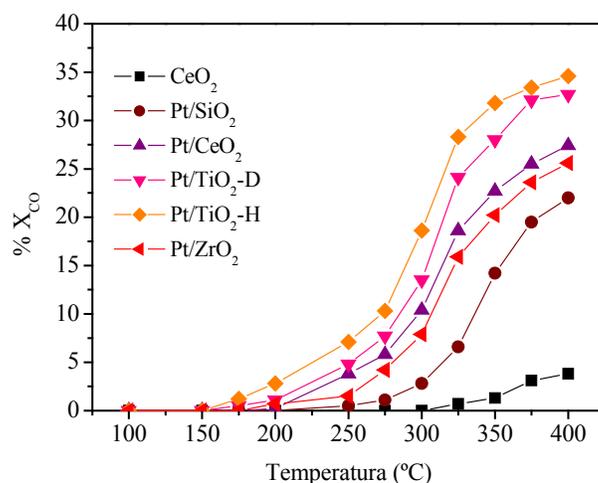


Figura VI.1. Curvas de conversión en función de la temperatura de reacción para CeO_2 y catalizadores de Pt soportado (EFC, $W/\text{F}_{\text{CO}}^0 = 2,14 \text{ g.h/mol}$; $3\% \text{CO}/3\% \text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$).

VI.2.1.2. Análisis del mecanismo de reacción en Pt/SiO_2

Los espectros DRIFTS obtenidos en condiciones de reacción para Pt/SiO_2 se muestran en la *Figura VI.2*. La banda correspondiente a la adsorción lineal de CO sobre Pt se encuentra a 2063 cm^{-1} [xviii-xx]. Las dos bandas representativas del CO gaseoso se observan a 2173 y 2110 cm^{-1} . La *Figura VI.2* también muestra que las bandas de absorción asignadas al estiramiento de los grupos OH de las moléculas de H_2O en la zona $3500\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$ y a la flexión de las mismas a 1630 cm^{-1} desaparecen a temperaturas mayores a 150°C . La intensidad de las bandas correspondientes al CO_2 gaseoso, 2358 y 2341 cm^{-1} [xxi], aumenta con la temperatura, lo cual confirma que el catalizador Pt/SiO_2 es activo para convertir CO mediante la reacción WGS según fue observado en la *Figura VI.1*.

En SiO_2 (*Figura VI.3*) solamente se observan las bandas características del CO gaseoso a 2175 y 2115 cm^{-1} . Cuando la temperatura de reacción es inferior a 200°C se

encuentran presentes las bandas de absorción asignadas al estiramiento de los grupos OH de las moléculas de H₂O en la región 3500-3100 cm⁻¹ y asociada a la flexión del H₂O a 1640 cm⁻¹ (Figura VI.3 - espectros a-c).

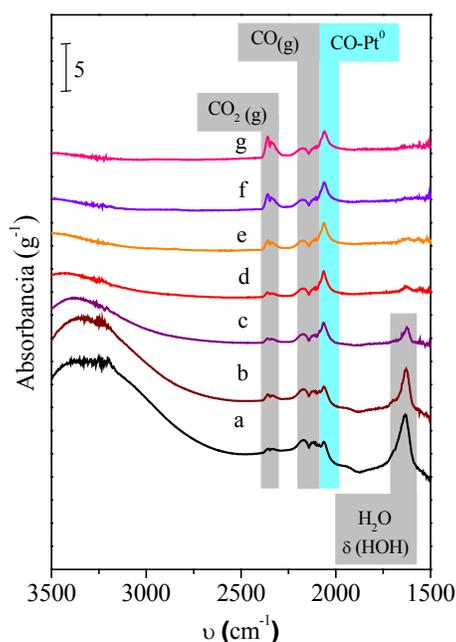


Figura VI.2. Espectros DRIFTS obtenidos para Pt/SiO₂ en condiciones de reacción (5%CO/10%H₂O/N₂, 60 mL/min, 1atm) a: (a) 30°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, (e) 200°C, (f) 250°C, (g) 300°C.

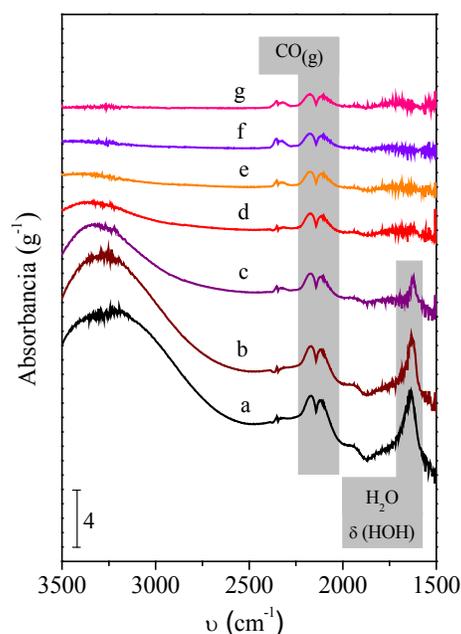


Figura VI.3. Espectros DRIFTS obtenidos para SiO₂ en condiciones de reacción (5%CO/10%H₂O/N₂, 60 mL/min, 1atm) a: (a) 30°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, (e) 200°C, (f) 250°C, (g) 300°C.

El SiO₂ empleado como soporte es un material inerte no reducible y prácticamente no tiene propiedades ácidas tal como fue verificado por experiencias de DTP-NH₃ y FTIR de piridina adsorbida (*apartado IV.2.2.5*). Estos resultados y la ausencia de bandas asociadas a las especies formiato sugieren que la reacción WGS en catalizadores Pt/SiO₂ ocurre a través de un mecanismo redox monofuncional en el metal (*mecanismo I*).

VI.2.1.3. Análisis del mecanismo de reacción en Pt/CeO₂

Los espectros DRIFTS obtenidos en condiciones de reacción para Pt/CeO₂ y CeO₂ cuando la temperatura de reacción aumenta de 30 a 300°C se presentan en las *Figura VI.4* y *VI.5*, respectivamente.

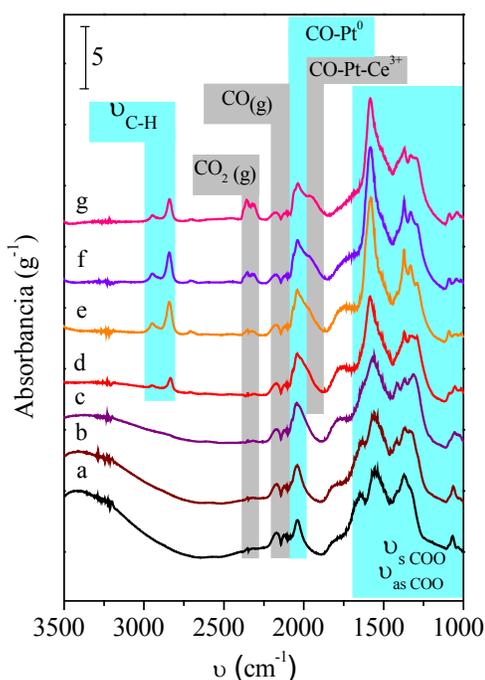


Figura VI.4. Espectros DRIFTS obtenidos para Pt/CeO₂ en condiciones de reacción (5%CO/10%H₂O/N₂, 60 mL/min, 1atm) a: (a) 30°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, (e) 200°C, (f) 250°C, (g) 300°C.

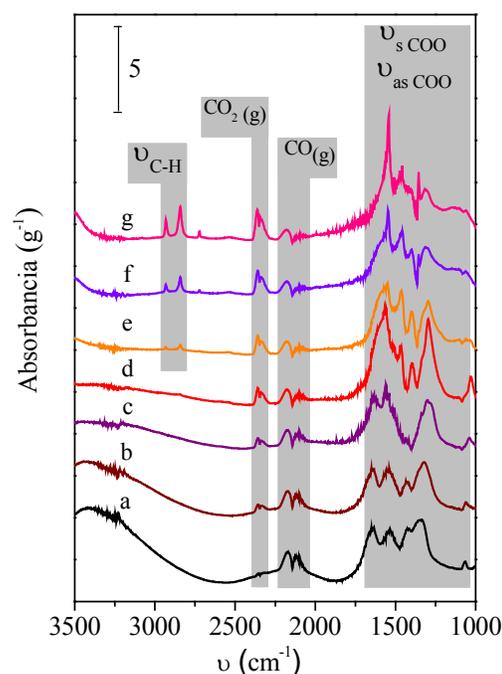


Figura VI.5. Espectros DRIFTS obtenidos para CeO₂ en condiciones de reacción (5%CO/10%H₂O/N₂, 60 mL/min, 1atm) a: (a) 30°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, (e) 200°C, (f) 250°C, (g) 300°C.

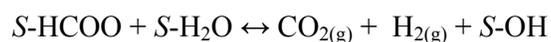
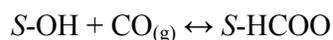
En Pt/CeO₂ (*Figura VI.4*) la banda que indica la adsorción lineal CO-Pt⁰ aparece a 2041 cm⁻¹. A partir de 150°C se observa en esta banda un hombro a 1969 cm⁻¹ cuya intensidad aumenta con la temperatura y que indica la presencia de otra especie adsorbida de CO. En estudios anteriores de experiencias de adsorción de CO se observó una banda similar en catalizadores Pt/CeO₂ [xxii,xxiii] y en Pd/CeO₂ [xxiv], la cual se atribuyó a CO adsorbido en el metal interaccionando con especies Ce³⁺ del soporte. La formación de formiatos producto de la interacción de CO con los grupos hidroxilos del soporte generados durante la reducción

[15] da lugar a bandas en las regiones: 1400-1340 cm^{-1} (ν_{sCOO}), 1620-1550 cm^{-1} (ν_{asCOO}) y 2900-2700 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) [xxv]. Pero, bandas características de especies carbonato también se encuentran en el rango 1700-1000 cm^{-1} , por lo cual es difícil identificar con certeza la presencia de formiatos y/o carbonatos. En base a lo anterior, las bandas a 2949 y 2841 cm^{-1} (*Figura VI.4 – espectros d-g*) confirman la presencia de formiatos a partir de 150°C y la intensidad de las mismas aumenta con el incremento de la temperatura de reacción. Una evolución similar se nota para las bandas asignadas a CO_2 ubicadas a 2357 y 2320 cm^{-1} [21], lo cual refleja el avance de la reacción WGS.

En los espectros obtenidos para el soporte CeO_2 (*Figura VI.5*) se observan bandas correspondientes a vibraciones de estiramiento C-H a 2949 y 2841 cm^{-1} [25] que confirman la formación de especies superficiales formiato a partir de los 200°C (*Figura VI.5 – Espectros e-g*). Además, con el incremento de la temperatura de reacción también se nota la evolución de las bandas correspondientes a CO_2 gaseoso a 2358 y 2343 cm^{-1} [21].

El soporte CeO_2 reducido a 500°C fue el único soporte activo en reacción (*Figura VI.1*); sin embargo, a 250°C la conversión de CO obtenida con Pt/ SiO_2 fue superior a la de CeO_2 . Shido e Iwasawa [10] estudiaron el mecanismo de la reacción WGS en CeO_2 a 300-350°C y concluyeron que la reacción procede mediante el mecanismo asociativo que se describe a continuación:

Mecanismo VIII: Mecanismo asociativo con formación de formiatos en CeO_2



donde S es un sitio superficial del soporte.

Los grupos terminales OH en la ceria parcialmente reducida reaccionan con el CO para formar especies formiato que, luego, en presencia de agua se descomponen en H_2 y CO_2 .

Este mecanismo sobre el CeO_2 es similar al *mecanismo V* sugerido para Pt/CeO_2 ; sin embargo, en ausencia de fase metálica, el CO debe interactuar directamente desde la fase gas con la ceria para formar formiatos. Los espectros DRIFTS obtenidos para el soporte CeO_2 (*Figura VI.5*) serían consistentes con este mecanismo ya que en los mismos se observan bandas asociadas a vibraciones de estiramiento C-H de especies formiato y $\text{CO}_{2(g)}$ a partir de 200°C y su desarrollo con el incremento de la temperatura.

En base a lo anterior, se puede afirmar que la reacción WGS ocurre mediante un proceso monofuncional redox sobre sitios Pt^0 cuando se emplea catalizadores Pt/SiO_2 y mediante un mecanismo asociativo con formación de especies formiato en CeO_2 . Sin embargo, la velocidad intrínseca de reacción para Pt/CeO_2 es un orden de magnitud superior a la de Pt/SiO_2 (*Tabla VI.1*), por lo que además de la función metálica también el soporte tendría un rol fundamental en la reacción.

Existe consenso general en que los sitios activos en CeO_2 se generan reduciendo este óxido en flujo de hidrógeno. Jacobs y col. [15] postularon que el platino facilita la reducción de la ceria generando grupos OH superficiales que reaccionan con CO para formar especies formiato. Luego, el H_2O favorecería la descomposición de los formiatos en H_2 y CO_2 (*mecanismo V*). En base a esta propuesta, la densidad de grupos superficiales OH aumentaría con el grado de reducción de la ceria y, en consecuencia, al estar involucrados estos grupos OH en la etapa limitante de la reacción la conversión de CO debería aumentar. Jacobs y col. [15] observaron que la conversión de CO aumenta con la carga de Pt en catalizadores Pt/CeO_2 y correlacionaron la actividad hacia la reacción WGS con la generación de una mayor concentración de especies reducidas Ce^{3+} . Los resultados de las experiencias de RTP que se presentan en el *Capítulo V (apartado V.4.3.2)* muestran que la presencia de Pt disminuye la temperatura de reducción desde 487°C (CeO_2) a 160°C (Pt/CeO_2); siendo los consumos de H_2 225 y $312 \mu\text{mol H}_2/\text{g}$ para CeO_2 y Pt/CeO_2 , respectivamente. Estos resultados indican que el

platino no solo disminuye la temperatura de reducción de la ceria superficial sino que el consumo de H_2 es mucho mayor, lo que explicaría la mayor actividad de Pt/CeO_2 frente a CeO_2 . Al comparar los espectros DRIFTS (*Figuras VI.4 y VI.5*) se observa que la formación de especies formiato ocurre a menor temperatura en Pt/CeO_2 que en CeO_2 , lo que sugeriría que el mecanismo de generación de estas especies es diferente en ambas muestras, tal como se detalla en el *mecanismo V* para Pt/CeO_2 y *mecanismo VIII* para CeO_2 . Es muy probable que la energía de activación para la formación de formiatos sea menor cuando los grupos OH de la ceria reaccionan con el CO activado en Pt^0 (*mecanismo V*) que cuando lo hacen directamente con el CO gaseoso (*mecanismo VIII*). Los espectros DRIFTS que se presentan en la *Figura VI.4* muestran que en Pt/CeO_2 el CO no solo se activa en Pt^0 sino que también lo hace en sitios Pt^0-Ce^{3+} en la interfase metal-soporte. En los catalizadores Pt/CeO_2 , el Pt no solo favorecería la reducción de la ceria superficial aumentando así la densidad de grupos superficiales OH sino que también proveería una nueva etapa en la generación de especies formiato a través de los sitios Pt^0-Ce^{3+} .

VI.2.1.4. Análisis del mecanismo de reacción en Pt/ZrO_2

Los espectros DRIFTS obtenidos en condiciones de reacción para el catalizador Pt/ZrO_2 se presentan en la *Figura VI.6*. A 2044 cm^{-1} se observa el pico característico de la adsorción lineal de CO en sitios Pt^0 . También, a 2185 y 2112 cm^{-1} se ubican las bandas asociadas al CO gaseoso, y, a 2349 y 2312 cm^{-1} las correspondientes al CO_2 gaseoso, bandas cuyas intensidades aumentan con la temperatura. Además, a partir de los $150^\circ C$ se observa la evolución de las bandas atribuidas a la vibración de estiramiento (ν_{C-H}) de las especies formiato a 2962 y 2870 cm^{-1} (*Figura VI.6 - espectros d-g*). La presencia de especies formiato también se manifiesta en el desarrollo de las bandas correspondientes a las vibraciones ν_{asCOO} a 1570 cm^{-1} [xxvi] y a ν_{sCOO} a 1367 cm^{-1} [xxvii].

Por otra parte, para el soporte ZrO_2 (Figura VI.7) los espectros DRIFTS obtenidos en reacción muestran que al aumentar la temperatura también se incrementa la intensidad de las bandas $\nu_{as\ COO}$ ($1580\ cm^{-1}$), $\nu_{s\ COO}$ ($1370\ cm^{-1}$) y ν_{C-H} (2960 y $2870\ cm^{-1}$) asociadas a especies formiato. Sin embargo, la intensidad de estas bandas es menor a las que se observaron para Pt/ZrO_2 .

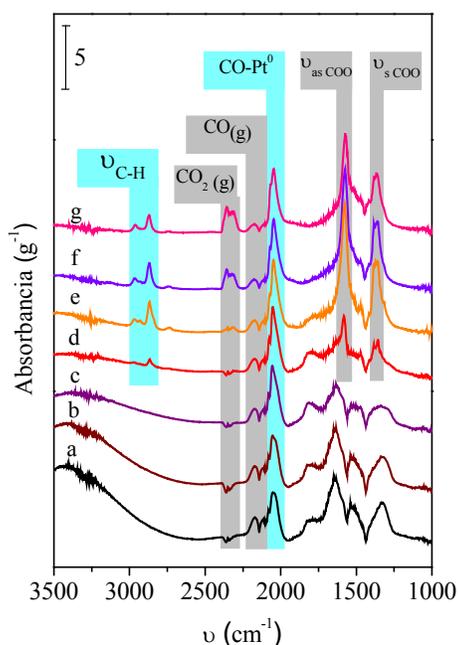


Figura VI.6. Espectros DRIFTS obtenidos para Pt/ZrO_2 en condiciones de reacción (5%CO/10% H_2O/N_2 , 60 mL/min, 1atm) a: (a) 30°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, (e) 200°C, (f) 250°C, (g) 300°C.

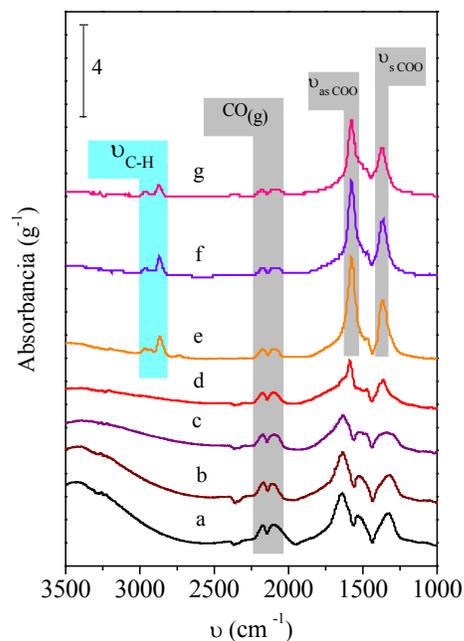


Figura VI.7. Espectros DRIFTS obtenidos para ZrO_2 en condiciones de reacción (5%CO/10% H_2O/N_2 , 60 mL/min, 1atm) a: (a) 30°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, (e) 200°C, (f) 250°C, (g) 300°C.

Los espectros obtenidos para Pt/ZrO_2 que se presentan en esta Tesis (Figura VI.6) muestran que, efectivamente, se forman especies formiato durante la reacción WGS. Asimismo, bandas asignadas a los mismos intermediarios se forman también para Pt/CeO_2 (Figura VI.4); sin embargo, éste último es mucho más activo en reacción que Pt/ZrO_2 (Tabla VI.1). Ahora bien, si el mecanismo es asociativo (mecanismo V) en ambos catalizadores, la mayor actividad de Pt/CeO_2 se debe a que en este último la cantidad de grupos OH que se

forman es mayor debido a que el CeO_2 es mucho más reducible que ZrO_2 (*apartado IV.2.2.4*) y, por lo tanto, la cantidad de intermediarios formiato aumenta con la reducibilidad del soporte. Además, las bandas atribuidas a la vibración $\nu_{\text{C-H}}$ de los intermediarios formiato para el catalizador Pt/ZrO_2 se encuentran a mayores frecuencias (2968 y 2868 cm^{-1}) que las correspondientes a Pt/CeO_2 (2949 y 2841 cm^{-1}) por lo que los intermediarios formados en la superficie de éste último se descompondrían en los productos de reacción más fácilmente que las que se originan en Pt/ZrO_2 [xxviii]. Otro aspecto que es importante destacar en los espectros DRIFTS correspondientes a la muestra Pt/ZrO_2 es la ausencia de bandas correspondientes a la adsorción lineal de CO en sitios $\text{Pt}^0\text{-Zr}^{3+}$ en la interfase metal-soporte. Para Pt/CeO_2 sí se observa la banda característica de la adsorción sobre este tipo de sitios ($\text{Pt}^0\text{-Ce}^{3+}$) y, en consecuencia, existiría una ruta adicional para la formación de especies formiato.

Para Pt/ZrO_2 , Tibiletti y col. [xxix] empleando estudios cinéticos de intercambio isotópico transientes y experiencias DRIFTS concluyeron que especies oxigenadas, sin excluir a los formiatos, son intermedarios de reacción. Por otra parte, Chenu y col. [xxx] afirman que el mecanismo involucrado es asociativo con formación de especies formiato.

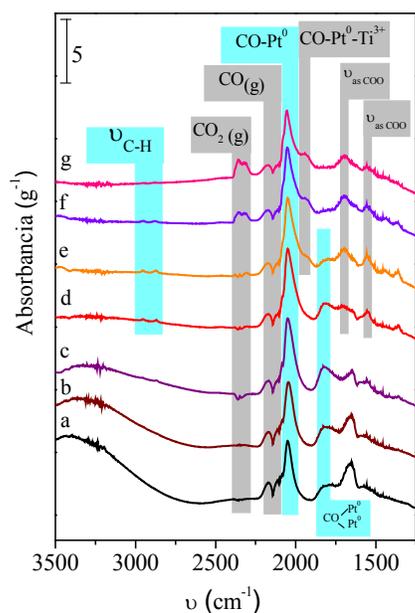
VI.2.1.5. Análisis del mecanismo de reacción en Pt/TiO₂

Las *Figuras VI.8-VI.11* muestran los espectros DRIFTS adquiridos en condiciones de reacción para $\text{Pt/TiO}_2\text{-D}$, $\text{TiO}_2\text{-D}$ (TiO_2 Degussa, $\text{Sg}=54 \text{ m}^2/\text{g}$), $\text{Pt/TiO}_2\text{-H}$ y $\text{TiO}_2\text{-H}$ (TiO_2 Hombifine, $\text{Sg}=186 \text{ m}^2/\text{g}$), respectivamente.

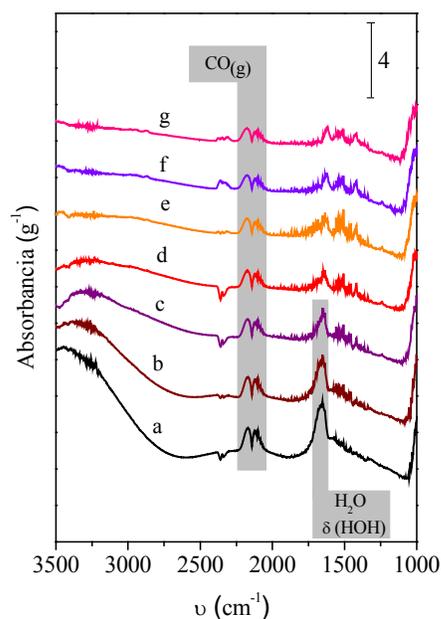
En los espectros obtenidos para los catalizadores $\text{Pt/TiO}_2\text{-D}$ y $\text{Pt/TiO}_2\text{-H}$ (*Figuras VI.8 y VI.10*) la banda correspondiente a la adsorción lineal del CO en Pt se presenta a 2054 cm^{-1} para ambas muestras. Las bandas asociadas a la adsorción tipo puente sobre sitios Pt se encuentran a 1824 cm^{-1} para $\text{Pt/TiO}_2\text{-D}$ y 1828 cm^{-1} para $\text{Pt/TiO}_2\text{-H}$. El aumento progresivo de la temperatura de reacción resulta en la desaparición de la banda característica de la

adsorción de CO tipo puente. Cuando la temperatura de reacción es mayor a 200°C se observa una banda adicional a 1940 cm^{-1} para Pt/TiO₂-D y 1920 cm^{-1} para Pt/TiO₂-H (Figuras VI.8 y VI.10 - espectros e-g). Panagiotopoulou y colaboradores [xxxii] atribuyeron esta banda a CO adsorbido en sitios Pt-Ti³⁺ en la interfase metal/soporte. La presencia de especies formiato se caracteriza por dos bandas de muy baja intensidad en la región 2960-2865 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) cuando la temperatura alcanza los 150°C (Figuras VI.8 y VI.10 - espectros d-g). A la misma temperatura aparecen bandas de adsorción a 1558 y 1360 cm^{-1} que han sido observadas cuando se adsorbieron formiatos en titania [31,xxxii].

Al igual que para SiO₂, en estos espectros de los soportes TiO₂-D y TiO₂-H (Figuras VI.9 y VI.11) solamente se observa la presencia de las bandas características del CO gaseoso entre 2180-2110 cm^{-1} y la correspondiente a la flexión del H₂O alrededor de 1600 cm^{-1} que desaparece con el incremento de la temperatura de reacción.



FiguraVI.8. Espectros DRIFTS obtenidos para Pt/TiO₂-D en condiciones de reacción (5%CO/10%H₂O/N₂, 60 mL/min, 1atm) a: (a) 30°C,



FiguraVI.9. Espectros DRIFTS obtenidos para TiO₂-D en condiciones de reacción (5%CO/10%H₂O/N₂, 60 mL/min, 1atm) a: (a) 30°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d)

(b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, (e) 200°C, (f) 250°C, (g) 300°C.

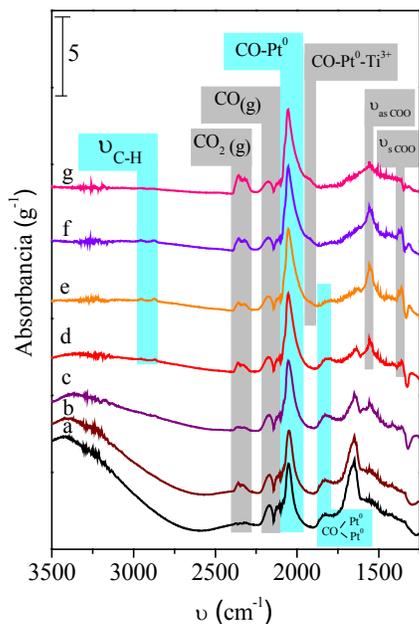


Figura VI.10. Espectros DRIFTS obtenidos para Pt/TiO₂-H en condiciones de reacción (5%CO/10%H₂O/N₂, 60 mL/min, 1atm) a: (a) 30°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, (e) 200°C, (f) 250°C, (g) 300°C.

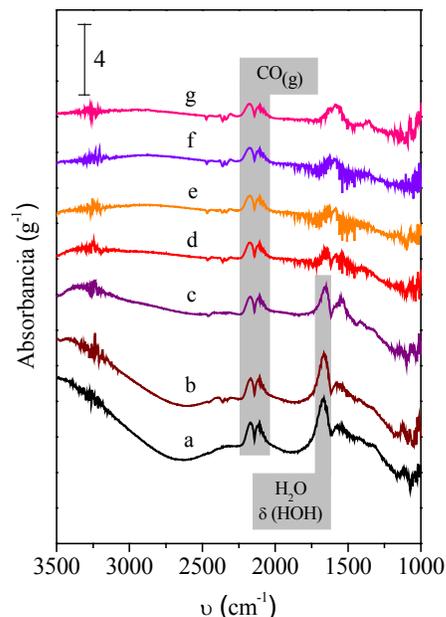


Figura VI.11. Espectros DRIFTS obtenidos para TiO₂-H en condiciones de reacción (5%CO/10%H₂O/N₂, 60 mL/min, 1atm) a: (a) 30°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, (e) 200°C, (f) 250°C, (g) 300°C.

La velocidad intrínseca de reacción obtenida para Pt/TiO₂-H (*Tabla VI.1*) es dos órdenes de magnitud superior que la correspondiente a Pt/SiO₂. Esto demuestra que en Pt/TiO₂ la reacción WGS es promovida por un mecanismo bifuncional metal-soporte. El mecanismo de reacción involucrado en los sistemas catalíticos Pt/TiO₂ ha sido estudiado por varios autores [8,31]. Panagiotopoulou y col. [31] afirman que al incrementar la reducibilidad del soporte aumenta la conversión de CO, independientemente de cuál sea el mecanismo de reacción involucrado. La influencia del soporte sería directa en caso de que el mecanismo fuera redox (*mecanismo III*) e indirecta en el caso del mecanismo asociativo mediado por especies formiato (*mecanismo V*).

En Pt/TiO₂, el esquema de reacción para el mecanismo bifuncional redox metal-soporte (*mecanismo III*) sería el siguiente (*Esquema VI.1*):

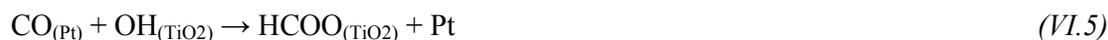
Esquema V.1



De acuerdo al *Esquema VI.1* el TiO_2 está sujeto a sucesivas reducciones y oxidaciones por el CO y el H_2O adsorbido. La reoxidación de TiO_{2-x} por H_2O (*VI.3*) es factible si la velocidad de esta etapa es suficientemente alta [xxxiii].

En el *Esquema VI.2* se presentan las etapas involucradas si el mecanismo fuera asociativo (*mecanismo V*):

Esquema V.2



Para este mecanismo, la reducibilidad del soporte influiría indirectamente en la cantidad de grupos OH presentes en el soporte (*VI.5*).

Azzam y col. [8], en base a experiencias por pulsos de CO y H_2O , sugirieron que la reacción WGS en catalizadores Pt/ TiO_2 puede ocurrir tanto a través de un mecanismo asociativo con regeneración redox del soporte (*mecanismo VI*) como de un mecanismo bifuncional redox metal-soporte (*mecanismo III*). Sin embargo, cuando realizaron pulsos de CO y H_2O y monitorearon la respuesta del sistema catalítico mediante espectrometría de masas y FTIR no observaron formación de formiatos y concluyeron que la descomposición de estas especies es rápida. La promoción de la reacción WGS vía un mecanismo asociativo

(*mecanismos V y VI*) requiere la presencia de grupos OH superficiales en el soporte necesarios para la generación de formiatos.

En Pt/TiO₂, la formación de grupos OH superficiales se logra reduciendo el catalizador en flujo de H₂ según ecuación (VI.8) [xxxiv]:



La densidad de grupos OH superficiales aumentan proporcionalmente con la reducibilidad del soporte. En efecto, el grado de reducción obtenido para Pt/TiO₂-H fue dos veces mayor al de Pt/TiO₂-D (*apartado V.4.3.1.b*) y; en el mismo sentido, la velocidad intrínseca de reacción calculada para Pt/TiO₂-H fue casi dos veces la de Pt/TiO₂-D (*Tabla VI.1*). Este comportamiento sería el esperado si la formación de especies formiato superficiales (VI.9) fuera la etapa limitante en la velocidad de reacción:



Como ya se mencionó, para los catalizadores Pt/TiO₂, las bandas correspondientes a la vibración $\nu_{\text{C-H}}$ de las especies formiato son de muy baja intensidad (*Figuras VI.8 y VI.10-espectros d-f*) y prácticamente desaparecen a 300°C (*Figuras VI.8 y VI.10 - espectros g*). Por otro lado, los sistemas Pt/TiO₂ resultaron ser más activos que Pt/CeO₂ (*Tabla VI.1*), catalizador sobre el que también se verificó la formación de intermediarios formiatos (*Figura VI.4*). En base a esto, si el mecanismo de reacción fuera asociativo (*mecanismo V*) en ambos sistemas, Pt/CeO₂ y Pt/TiO₂, la menor intensidad de las bandas $\nu_{\text{C-H}}$ indicaría que los intermediarios formiato se descomponen más rápidamente en los catalizadores Pt/TiO₂ lo que explicaría la mayor actividad de estos catalizadores.

El consumo de H₂ para Pt/CeO₂ (y, en consecuencia, la densidad de grupos OH superficiales) fue un orden de magnitud superior al consumo de H₂ de los catalizadores Pt/TiO₂ (*Tablas V.17 y V.23*). Sin embargo, la actividad de Pt/CeO₂ fue significativamente

inferior a la de ambas muestras Pt/TiO₂ (*Tabla VI.1*). Por lo tanto, las diferencias en el comportamiento catalítico de Pt/CeO₂ y Pt/TiO₂ no pueden interpretarse en base a un mismo mecanismo (*mecanismo V*) que involucre la formación de especies formiato como etapa limitante de la velocidad de reacción (*VI.9*). Asimismo, para Pt/CeO₂ se ha propuesto que la descomposición de los intermediarios formiato es la etapa limitante [15] del *mecanismo V*, lo que concuerda con la estabilidad de estas especies a baja temperatura tal como se observa en los espectros DRIFTS. Lo anterior permite inferir que el mecanismo de reacción y/o la etapa limitante del mismo son diferentes en Pt/CeO₂ y en Pt/TiO₂.

Recientemente, Kalamaras y col.[xxxv] investigaron la reacción de conversión de CO en catalizadores Pt/TiO₂ mediante experiencias de intercambio isotópico y concluyeron que las especies formiato que se forman en la superficie de la titania son intermediarios inactivos (espectadores) y propusieron que la reacción ocurre a través de un proceso redox. Los mecanismos redox bifuncionales (*mecanismos III y IV*) requieren que el H₂O se active en la superficie del soporte. En el caso de Pt/TiO₂, se ha propuesto [8] que al tratar el catalizador en flujo de H₂ a 300°C se crean vacancias oxígeno al producirse la reducción Ti⁴⁺/Ti³⁺ en la interfase metal/soporte. Las vacancias oxígeno en el soporte pueden activar el agua liberando H_{2(g)} por descomposición directa (*mecanismo III*) o por disociación del agua en OH_{ad} e H_{ad} (*mecanismo IV*). Las bandas ubicadas en la zona 1940-1920 cm⁻¹ ponen de manifiesto la presencia de sitios Pt-Ti³⁺ en la interfase metal/soporte en los espectros DRIFTS de las *Figuras VI.8 y VI.10* e indirectamente indicarían la existencia de vacancias oxígeno. La densidad de vacancias oxígeno se incrementaría con el grado de reducción del catalizador. Esto explicaría la elevada actividad obtenida para Pt/TiO₂-H en relación a Pt/TiO₂-D suponiendo que la etapa limitante en el mecanismo redox es la activación del agua, tal como ha sido postulado por otros autores [35-xxxviii].

VI.2.2. Catalizadores de platino soportado en óxidos mixtos

VI.2.2.1. Análisis del mecanismo en Pt soportado en óxidos mixtos CeO_2-ZrO_2

Las Figuras VI.12-VI.14 muestran los espectros DRIFTS obtenidos en condiciones de reacción para los catalizadores de Pt soportados en los óxidos mixtos $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$; $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$ y $Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2$, respectivamente. En todos los espectros se observan las bandas características del CO gaseoso en la zona $2180-2110\text{ cm}^{-1}$ y la correspondiente a la adsorción lineal de CO en Pt^0 en la región $2061-2036\text{ cm}^{-1}$. De igual manera, en todos los casos también se nota la evolución de las bandas asignadas a CO_2 gaseoso en la región $2360-2320\text{ cm}^{-1}$ con el incremento de la temperatura de reacción.

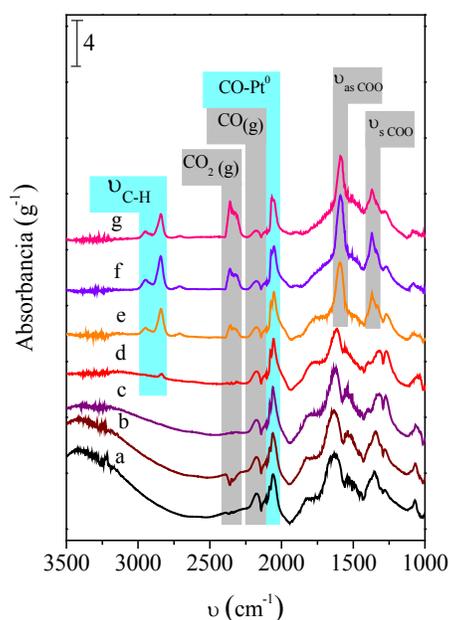


Figura VI.12. Espectros DRIFTS obtenidos para $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ en condiciones de reacción ($5\%CO/10\%H_2O/N_2$, 60 mL/min, 1atm) a: (a) $30^\circ C$, (b) $50^\circ C$, (c) $100^\circ C$, (d) $150^\circ C$, (e) $200^\circ C$, (f) $250^\circ C$, (g) $300^\circ C$.

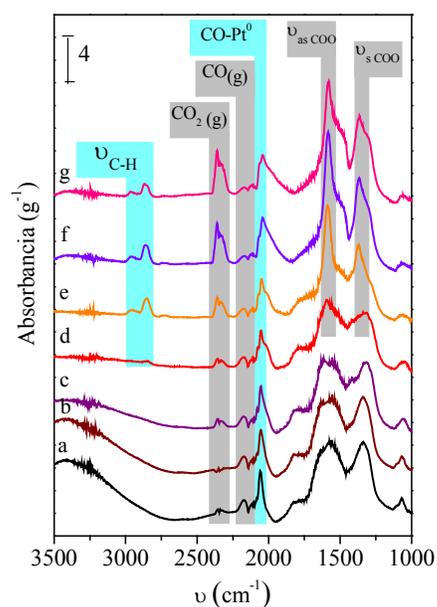


Figura VI.13. Espectros DRIFTS obtenidos para $Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$ en condiciones de reacción ($5\%CO/10\%H_2O/N_2$, 60 mL/min, 1atm) a: (a) $30^\circ C$, (b) $50^\circ C$, (c) $100^\circ C$, (d) $150^\circ C$, (e) $200^\circ C$, (f) $250^\circ C$, (g) $300^\circ C$.

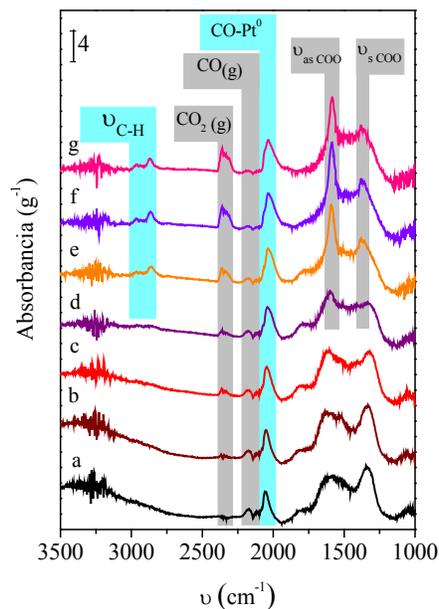


Figura VI.14. Espectros DRIFTS obtenidos para $\text{Pt/Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$ en condiciones de reacción (5%CO/10% $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$, 60 mL/min, 1atm) a: (a) 30°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, (e) 200°C, (f) 250°C, (g) 300°C.

En relación a la formación de formiatos, en los espectros de todas las muestras se observa la presencia de las bandas características de estas especies en las zonas 2970-2840 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$), alrededor de 1580 cm^{-1} la banda asociada a la vibración ν_{asCOO} y en las cercanías a 1365 cm^{-1} la correspondiente a ν_{sCOO} .

Con respecto a los catalizadores de Pt soportados en óxidos mixtos, en el *apartado IV.6.2* se determinó que el agregado de 25-50% de Zr en la estructura de CeO_2 mejora la actividad inicial relativa tanto a Pt/CeO_2 como a Pt/ZrO_2 . Hay posibles explicaciones para este comportamiento considerando el incremento de la movilidad de oxígeno producido por la incorporación de zirconia en la estructura de la ceria:

i) Si se considera el mecanismo redox bifuncional (*mecanismo III*), el CO adsorbido en el metal (Pt) reacciona con el óxido parcialmente reducido en la interfase metal/soporte para liberar CO_2 mientras se produce el pasaje $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. La reoxidación de la ceria realizada por

el H₂O ocurre en las vacancias oxígeno liberando H₂. Por lo tanto, el incremento de la movilidad de O facilitaría la conversión de CO [xxxix].

ii) Si se considera el mecanismo asociativo (*mecanismo V*), la incorporación de zirconia en la estructura de la ceria aumentaría la movilidad de oxígeno y, consecuentemente, la movilidad de las especies formiato puesto que éstas se hallan unidas al soporte reducido a través de sus átomos de oxígeno [xl].

La *Figura VI.15* muestra los espectros en la zona de vibración ν_{C-H} para las muestras Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ obtenidos en condiciones de reacción a 250°C. En la misma se observa que las bandas se encuentran desplazadas a mayor frecuencia a medida que aumenta el contenido de Zr en el soporte. Esto sería indicativo de la mayor estabilidad de las especies formiatos en los catalizadores que poseen mayor contenido de zirconia en su estructura. Por otra parte, después de efectuar el barrido de la mezcla reaccionante durante 10 minutos con Ar y tomar los espectros a 250°C, únicamente se observó presencia de bandas atribuidas a intermediarios formiato para las muestras Pt/ZrO₂ y Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂ (*Figura VI.16-Espectros d-e*) lo que también demostraría que los formiatos son más estables en estos catalizadores.

En base a lo anterior, se concluye que para sistemas Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ el mecanismo de reacción sería asociativo mediado por especies formiato. La mayor actividad observada para las muestras Pt/CeO₂, Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ y Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂ estaría relacionada con la mayor inestabilidad de las especies formiatos superficiales en estas muestras.

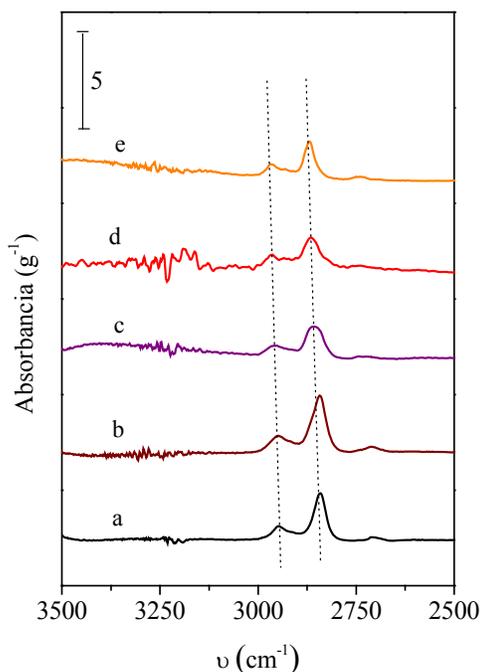


Figura VI.15. Espectros DRIFTS obtenidos en condiciones de reacción a 250°C (5%CO/10%H₂O/N₂, 60 mL/min, 1atm) para: (a) Pt/CeO₂, (b) Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, (c) Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂, (d) Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂, (e) Pt/ZrO₂.

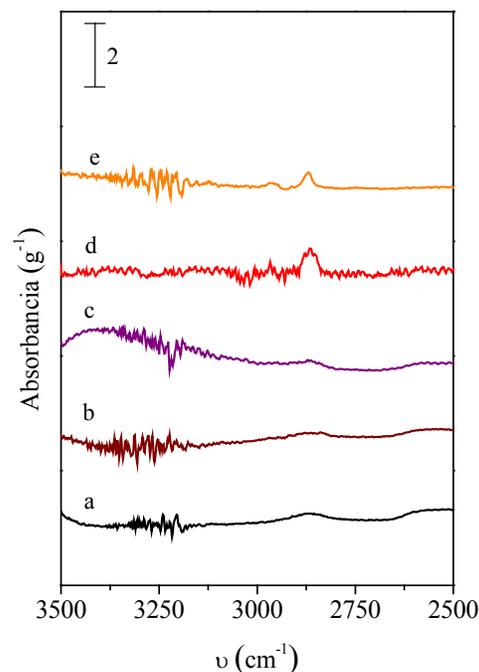


Figura VI.16. Espectros DRIFTS obtenidos en atmósfera de Ar a 250°C (60 mL/min, 1atm) para: (a) Pt/CeO₂, (b) Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, (c) Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂, (d) Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂, (e) Pt/ZrO₂.

VI.3. CONCLUSIONES

La actividad de los catalizadores basados en Pt en la reacción WGS depende significativamente del soporte empleado lo que se atribuye a cambios en el mecanismo de reacción al variar el soporte utilizado.

En el sistema Pt/SiO₂ la reacción ocurre mediante un mecanismo monofuncional redox exclusivamente sobre el metal (*mecanismo I*). En este catalizador, la activación de los dos reactivos, CO y H₂O, se efectúa en el platino siendo la activación del H₂O la etapa limitante de la reacción.

En cambio, cuando el Pt está soportado en óxidos reducibles como CeO₂, ZrO₂ y óxidos mixtos CeO₂-ZrO₂ la conversión de CO ocurre vía un mecanismo asociativo

(*mecanismo V*). Este mecanismo involucra la formación de especies formiato intermediarias (HCOO) que resultan de la combinación de CO con grupos superficiales OH del soporte generados en la etapa de reducción. En presencia de H₂O, los intermediarios formiato se descomponen en los productos de reacción, CO₂ e H₂. Las especies formiato son más inestables en CeO₂, Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ y Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂ que en Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂ y ZrO₂ lo que explicaría la mayor actividad catalítica exhibida por el platino soportado en óxidos mixtos con mayor contenido de ceria en su estructura.

Finalmente, en catalizadores Pt/TiO₂ la reacción WGS ocurre a través de un mecanismo redox bifuncional (*mecanismo III*). En este mecanismo el CO se adsorbe en la fase metálica y reacciona con oxígeno de la interfase metal/soporte para dar CO₂. Simultáneamente, se produce el pasaje Ti⁴⁺/Ti³⁺ generando vacancias oxígeno donde se activa el agua que reoxida al soporte liberando H₂. Si bien se observó la formación de especies formiatos, éstas serían espectadores de la reacción.

En los sistemas Pt/TiO₂, la densidad de vacancias oxígeno donde se produce la activación del H₂O aumenta con la reducibilidad del soporte. Esto explica el mejor desempeño catalítico de la muestra Pt/TiO₂ de elevada superficie específica (Pt/TiO₂-H) en relación a la combinación Pt/TiO₂ de baja superficie específica (Pt/TiO₂-D).

BIBLIOGRAFÍA

-
- [i] C.V. Ovesen, P. Stoltze, J.K. Norksov, C.T. Campbell, *J. Catal.* 134 (1992) 445.
- [ii] M.J.L. Ginés, A.J. Marchi, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. A: General* 154 (1997) 155.
- [iii] D.S. Newsome, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 21 (1980) 275.
- [iv] T. Salmi, R. Hakkarainen, *Appl. Catal.* 49 (1989) 245.
- [v] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner, *Appl. Catal. A* 215 (2001) 271.
- [vi] X. Wang, R.J. Gorte, *Appl. Catal. A* 247 (2003) 157.
- [vii] K. Tanakabe, K. Aika, K. Seshan, L. Lefferts, *J. Catal.* 227 (2004) 101.
- [viii] K.G. Azzam, I.V. Babich, K. Sesham, L. Lefferts, *J. Catal.* 251 (2007) 153.
- [ix] T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 141 (1993) 71.
- [x] T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 136 (1992) 493.
- [xi] G. Jacobs, P.M. Patterson, L. Williams, U.M. Graham, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 269 (2004) 63.
- [xii] G. Jacobs, S. Khalid, P.M. Patterson, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 268 (2004) 255.
- [xiii] G. Jacobs, E. Chenu, P.M. Patterson, L. Williams, D.E. Sparks, G. Thomas, B.H. Davis, *Appl. Catal. A* 258 (2004) 203.
- [xiv] G. Jacobs, S. Ricote, U.M. Graham, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Catal. Today* 106 (2005) 259.
- [xv] G. Jacobs, U.M. Graham, E. Chenu, P.M. Patterson, A. Dozier, B.H. Davis, *J. Catal.* 229 (2005) 499.
- [xvi] A. Goguet, S.O. Shekhtman, E. Chenu, P.M. Patterson, A. Dozier, B.H. Davis, *J. Catal.* 237 (2006) 102.
- [xvii] H. Sakurai, T. Akita, S. Tsubota, M. Kiuchi, M. Haruta, *Appl. Catal. A: General* 291 (2005) 179.
- [xviii] N. Sheppard, T.T. Nguyen, in "The Vibrational Spectra of Carbon Monoxide Chemisorbed on the Surfaces of Metal Catalysts-A Suggested Scheme of Interpretation" (R.J.H. Clark and R.E. Hester, Eds.), Vol. 5, p. 67. Heyden, London, 1978.
- [xix] M. Primet, *J. Catal.* 88 (1984) 273.
- [xx] P.T. Fanson, W.N. Delgass, J. Lauterbach, *J. Catal.* 204 (2001) 35.
- [xxi] A.M. Duarte de Farias, A.P.M.G. Barandas, R.F. Perez, M.A. Fraga, *J. Power Sources* 165 (2007) 854.
- [xxii] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss, *J. Catal.* 191 (2000) 30.
- [xxiii] P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, D.Kondarides, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 16.
- [xxiv] A. Bensalem, J.C. Muller, D. Tessier, F. Bozon-Verduraz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 3233.
- [xxv] A.A. Davydov, *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, C.H. Rochester (Ed.), John Wiley & Sons (1984).
- [xxvi] T. Shido, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 122 (1990) 55.
- [xxvii] J.M. Pigos, C.J. Brooks, G. Jacobs, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 319 (2007) 47.
- [xxviii] G. Jacobs, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 333 (2007) 192.
- [xxix] D. Tibiletti, F.C. Meunier, A. Goguet, D. Reid, R. Burch, M. Boaro, M. Vicario, A. Trovarelli, *J. Catal.* 244 (2006) 183.
- [xxx] E. Chenu, G. Jacobs, A.C. Crawford, R.A. Keogh, P.M. Patterson, D.E. sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. B: Environmental* 59 (2005) 45.

- [xxxix] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D. Kondarides, S. Boghosian, *J. Catal.* 240 (2006) 114.
- [xxxvii] T. Kecskés, J. Raskó, J. Kiss, *Appl. Catal. A* 273 (2004) 55.
- [xxxviii] G. Lu, A. Linsebigler, J.T. Yates Jr., *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11733.
- [xxxix] T. Huizinga, J. van Grondelle, R. Prins, *Appl. Catal.* 10 (1984) 199.
- [xl] C.M. Kalamaras, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 264 (2009) 117.
- [xli] R.J. Gorte, S. Zhao, *Catal. Today* 104 (2005) 18.
- [xlii] C.V. Ovesen, P. Stoltze, J.K. Norskov, C.T. Campbell, *J. Catal.* 134 (1992) 445.
- [xliii] A.A. Phatak, N. Koryabkina, S. Rai, J.L. Ratts, W. Ruettinger, R.J. Farrauto, G.E. Blau, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, *Catal. Today* 123 (2007) 224.
- [xliv] S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* 303 (2006) 35.
- [xlv] G. Jacobs, B.H. Davis, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 3522.

CAPÍTULO VII

**CONCLUSIONES
FINALES**

Capítulo VII. CONCLUSIONES FINALES

	Página
VII.1. CONCLUSIONES FINALES	VII.3
VII.1.1. Selección de la formulación más activa	VII.3
VII.1.2. Análisis de las variables operativas en la preparación y de acondicionamiento en la actividad de catalizadores de platino	VII.4
VII.1.3. Análisis del mecanismo de reacción en catalizadores de Pt	VII.5
VII.2. TRABAJO A FUTURO	VII.7

VII.1. CONCLUSIONES FINALES

El objetivo de esta Tesis fue desarrollar catalizadores metálicos soportados que promovieran eficientemente la reacción *water gas shift* (WGS), exhibiendo una actividad mayor que los catalizadores tradicionales industriales basados en cobre. Para ello, se realizó la preparación, caracterización y evaluación catalítica de diferentes sistemas metal/soporte. La evaluación de los resultados obtenidos permitió elaborar las conclusiones que se detallan a continuación:

VII.1.1. Selección de la formulación catalítica más activa

En primera instancia y en base a los antecedentes bibliográficos, se prepararon y caracterizaron catalizadores de Cu, Pd y Pt soportados en SiO₂, CeO₂, ZrO₂ y TiO₂. La evaluación de los mismos en la reacción WGS mostró marcadas diferencias de actividad según el metal y el soporte utilizado. En general, las muestras más activas fueron aquellas soportadas sobre óxidos reducibles.

La conversión de CO por sitio metálico (N_{CO}) siguió la siguiente tendencia cuando los metales se soportaron sobre SiO₂, CeO₂ y TiO₂: Pt > Pd > Cu, mientras que cuando se empleó ZrO₂ como soporte el orden de actividad fue: Pd > Pt > Cu.

Es decir, los valores de N_{CO} sobre catalizadores basados en Cu fueron muy inferiores a los obtenidos sobre catalizadores de Pt. Específicamente, la velocidad intrínseca de Pt/TiO₂ fue hasta 2 órdenes de magnitud mayor a la de todos los sistemas catalíticos de cobre, cualquiera sea el soporte utilizado. Este catalizador de Pt/TiO₂ fue el más activo de todos, exhibiendo una actividad intrínseca 3 veces superior a la correspondiente a Pt/CeO₂, el siguiente catalizador con mejor comportamiento.

En síntesis, para la mayoría de los óxidos empleados como soportes, los catalizadores que tienen platino como fase metálica fueron los más activos y estables. Es muy probable que

esto se deba a que el tipo y fuerza de interacción entre el metal y el monóxido de carbono cambien según el metal y el material soporte elegidos. En efecto, tal como sugieren los resultados obtenidos en esta tesis utilizando técnica DRIFTS, el platino favorecería la activación óptima del CO adsorbido promoviendo eficientemente la subsiguiente formación de los intermediarios de reacción.

VII.1.2. Análisis de las variables operativas en la preparación y de acondicionamiento en la actividad de catalizadores de platino

Se realizaron experiencias modificando ciertos parámetros en la preparación y acondicionamiento de catalizadores de platino soportado para analizar cómo éstos influyen en el desempeño catalítico de los mismos. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

La conversión de CO a baja temperatura es insensible a la estructura en catalizadores Pt/SiO₂.

El comportamiento catalítico de Pt/TiO₂ no se ve afectado por el tipo de precursor metálico utilizado en la preparación.

Los catalizadores Pt/TiO₂ preparados a partir de un precursor metálico sin cloro presentaron un comportamiento similar independientemente de si las muestras fueron calcinadas o no durante la etapa de preparación.

Además, se verificó que las interacciones metal-soporte fuertes (IMSF) no influyen en el comportamiento de Pt/TiO₂ en la conversión de CO a baja temperatura debido a que los compuestos involucrados en la reacción conforman un sistema redox que revierte el efecto IMSF.

Por otra parte, la influencia de las características morfológicas de los soportes en catalizadores de Pt se estudió empleando TiO₂ y CeO₂ ambos de alta y baja superficie específica. En los catalizadores Pt/CeO₂ se observó que la velocidad intrínseca de reacción no

varía cuando se emplea CeO_2 de alta o baja superficie específica. Por el contrario, en sistemas Pt/TiO_2 la velocidad intrínseca de reacción aumenta notablemente cuando se utiliza TiO_2 de elevada superficie específica.

VII.1.3. Análisis del mecanismo de reacción en catalizadores de Pt

Los resultados obtenidos en la etapa anterior no permitieron explicar las diferencias en el comportamiento catalítico de los catalizadores de platino soportado. Es por ello, que resultó indispensable realizar el estudio del mecanismo de reacción mediante espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa (DRIFTS). El análisis conjunto de los espectros DRIFTS y los resultados de caracterización y actividad catalítica presentados en esta Tesis permitieron contribuir al entendimiento de cómo el mecanismo de la conversión de CO varía según el óxido utilizado como material soporte.

Los resultados de actividad catalítica a temperatura creciente mostraron que el único soporte activo en reacción fue el CeO_2 . Asimismo, los espectros DRIFTS confirmaron la formación de especies formiato y de CO_2 con el incremento de la temperatura, pero no detectaron la presencia de CO adsorbido. Estos resultados permitieron inferir que sobre CeO_2 , la reacción procede vía un mecanismo asociativo en el que el CO gaseoso reacciona con grupos superficiales OH para formar los intermediarios formiato.

Por otra parte, la conversión de CO obtenida con Pt/SiO_2 fue muy superior a la correspondiente a CeO_2 . Este resultado, junto con la ausencia de bandas asociadas a la formación de especies formiato, indicó que la reacción WGS ocurre sobre el catalizador Pt/SiO_2 vía un mecanismo redox monofuncional en el metal.

La velocidad intrínseca de reacción para Pt/CeO_2 fue un orden de magnitud superior a la de Pt/SiO_2 por lo que, en Pt/CeO_2 , tanto el metal y el soporte tendrían roles definidos en la reacción. Las experiencias de reducción a temperatura programada (RTP) mostraron que la

presencia de platino favorece la reducción superficial de la ceria, lo cual aumenta la disponibilidad de grupos OH en el soporte. Por otra parte, los espectros DRIFTS mostraron que en el catalizador Pt/CeO₂ el CO no sólo se adsorbe linealmente sobre el Pt metálico sino también sobre sitios Pt⁰-Ce³⁺ interfasiales. Ambos factores, el aumento de la densidad de sitios OH y la activación del CO en distintos sitios del catalizador, favorecen la generación de formiatos. Es decir, en Pt/CeO₂ la reacción procede a través de un mecanismo asociativo donde el CO adsorbido en la fase metálica es el que reacciona con los grupos OH para formar los intermediarios de reacción.

En los sistemas Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂, la mayor actividad de cada formulación dependería de la inestabilidad de las especies formiato. Cuanto más inestables son los intermediarios, más activos son los catalizadores.

Por otro lado, los resultados de actividad catalítica mostraron que la formulación más activa fue Pt/TiO₂, lo que evidencia un mecanismo bifuncional metal-soporte. La presencia de bandas formiatos de muy baja intensidad en los espectros DRIFTS obtenidos sobre Pt/TiO₂ durante la reacción WGS permitiría asociar la elevada actividad con una rápida descomposición de formiatos, si la reacción WGS ocurriera vía un mecanismo asociativo. Sin embargo, la reducibilidad de los catalizadores Pt/TiO₂ es muy inferior a la del Pt/CeO₂, lo cual sugiere que la generación de grupos OH y consecuentemente de formiatos es mucho menor en Pt/TiO₂ que en Pt/CeO₂. Esto permite suponer que el mecanismo de reacción es diferente en ambos sistemas catalíticos, asociativo para Pt/CeO₂ y redox bifuncional para Pt/TiO₂. Asimismo, en los espectros DRIFTS se observó la presencia de bandas que ponen de manifiesto la presencia de sitios Pt-Ti³⁺ en la interfase metal/soporte. La reducción Ti⁴⁺/Ti³⁺ generaría vacancias oxígeno en el soporte. Es en estas vacancias donde se activaría el agua liberando hidrógeno.

VII. TRABAJO A FUTURO

Como se mencionó anteriormente, el sistema catalítico más promisorio para la reacción WGS es Pt/TiO₂. Sin embargo, en el desarrollo de esta Tesis no se evaluaron ciertos aspectos que son relevantes si se pretende lograr su aplicación en celdas de combustibles como son la desactivación y la optimización de la formulación mediante la incorporación de promotores. A continuación se enumeran algunas de las tareas a realizar en el futuro que complementarían este trabajo de Tesis:

i) Realizar un estudio extendido en el tiempo sobre la desactivación del catalizador Pt/TiO₂ en la reacción de conversión de CO a baja temperatura en una corriente similar a la del reformado de celdas de combustible (10% CO, 22% H₂O, 6% CO₂, 43% H₂ y 19% N₂).

ii) Confirmar el análisis del mecanismo de reacción realizado en este trabajo de Tesis efectuando experiencias con pulsos de CO y H₂O y monitoreando la respuesta de los catalizadores mediante espectrometría de masas. Asimismo, también se podría estudiar la reacción WGS inversa y aplicando la teoría de reversibilidad microscópica inferir el mecanismo en la reacción directa.

iii) Realizar el modelado cinético de la reacción WGS de manera tal de lograr la interpretación de los datos experimentales desde un punto de vista físico y estadístico.

iv) Optimizar el sistema Pt/TiO₂ incorporando un agente promotor. Una de las alternativas es la preparación de combinaciones bimetalicas Pt-Re/TiO₂, Pt-Pd/TiO₂ y Pt-Ir/TiO₂ tendientes a evaluar si las interacciones entre los metales y el soporte favorecen o no el desarrollo de la reacción. Una segunda opción es la incorporación de agentes que incrementen la reducibilidad del soporte y con ello favorezcan la generación de vacancias oxígeno, sitios donde se activa el H₂O.

Este último punto es de gran relevancia para lograr el diseño de catalizadores eficientes en la conversión de CO y, de esta manera, avanzar hacia la implementación

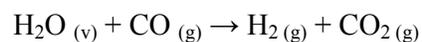
definitiva de las celdas de combustible en fuentes móviles y estacionarias y, en consecuencia, reducir las emisiones de gases contaminantes.

ANEXO

ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LA REACCIÓN DE CONVERSIÓN DE CO PARA GENERAR HIDRÓGENO

Se realizó el estudio termodinámico de la reacción de cambio de CO, también conocida como *water gas shift*. Los valores de las propiedades termodinámicas (C_p^0 , calor específico de cada compuesto; S^0 , entropía normal de cada compuesto en estado gaseoso; ΔH_f^0 , entalpía normal de formación de cada compuesto gaseoso; ΔG_f^0 , energía libre de Gibbs normal de formación de cada compuesto gaseoso en fase gas a 25°C) se obtuvieron de tablas [1,2].

En la WGS, el monóxido de carbono reacciona con agua para generar hidrógeno y dióxido de carbono, según:



La constante de equilibrio de la reacción se expresa como:

$$K_{eq} = \frac{p_{\text{H}_2}^e \cdot p_{\text{CO}_2}^e}{p_{\text{H}_2\text{O}}^e \cdot p_{\text{CO}}^e} \quad (\text{Ec. A.1})$$

Siendo:

p_i^e : Presión parcial del compuesto i en el equilibrio.

K_{eq} : Constante de equilibrio definida en términos de presión parcial.

Considerando que la reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo continuo donde la corriente de alimentación contiene H_2O , CO y N_2 (balance), y en la corriente de salida se encuentran H_2O , CO , H_2 , CO_2 y N_2 , el balance de masa por especie química en el equilibrio resulta:

$$F_{\text{H}_2\text{O}}^e = F_{\text{H}_2\text{O}}^0 - F_{\text{CO}}^0 X_{\text{CO}}^e \quad (\text{Ec. A.2})$$

$$F_{\text{CO}}^e = F_{\text{CO}}^0 - F_{\text{CO}}^0 X_{\text{CO}}^e \quad (\text{Ec. A.3})$$

$$F_{\text{H}_2}^e = F_{\text{CO}}^0 X_{\text{CO}}^e \quad (\text{Ec. A.4})$$

$$F_{\text{CO}_2}^e = F_{\text{CO}}^0 X_{\text{CO}}^e \quad (\text{Ec. A.5})$$

$$F_{\text{N}_2}^e = F_{\text{N}_2}^0 \quad (\text{Ec. A.6})$$

Donde:

F_i^e : Caudal molar del compuesto i en el equilibrio (mol/h).

F_i^0 : Caudal molar del compuesto i en la alimentación del reactor (mol/h).

X_i^e : Conversión de equilibrio del compuesto i .

Entonces, el caudal molar total es:

$$F_T = F_{\text{H}_2\text{O}}^0 + F_{\text{CO}}^0 + F_{\text{N}_2}^0 \quad (\text{Ec. A.7})$$

Donde:

F_T : Caudal molar total (mol/h).

F_i^0 : Caudal molar del compuesto i en la alimentación del reactor (mol/h).

Las presiones parciales de los compuestos en el equilibrio expresan como: $p_i^e = y_i^e P_T$ donde $y_i^e = F_i^e / F_T^e$. Teniendo en cuenta lo anterior y las ecuaciones (A.2-A.7), las fracciones molares en el equilibrio resultan:

$$y_{\text{H}_2\text{O}}^e = \frac{F_{\text{H}_2\text{O}}^e}{F_T^e} = \frac{F_{\text{H}_2\text{O}}^0 - F_{\text{CO}}^0 X_{\text{CO}}^e}{F_{\text{H}_2\text{O}}^0 + F_{\text{CO}}^0 + F_{\text{N}_2}^0} = y_{\text{H}_2\text{O}}^0 - y_{\text{CO}}^0 X_{\text{CO}}^e \quad (\text{Ec. A.8})$$

$$y_{\text{CO}}^e = \frac{F_{\text{CO}}^e}{F_T^e} = \frac{F_{\text{CO}}^0 - F_{\text{CO}}^0 X_{\text{CO}}^e}{F_{\text{H}_2\text{O}}^0 + F_{\text{CO}}^0 + F_{\text{N}_2}^0} = \frac{F_{\text{CO}}^0 (1 - X_{\text{CO}}^e)}{F_{\text{H}_2\text{O}}^0 + F_{\text{CO}}^0 + F_{\text{N}_2}^0} = y_{\text{CO}}^0 (1 - X_{\text{CO}}^e) \quad (\text{Ec. A.9})$$

$$y_{\text{H}_2}^e = \frac{F_{\text{H}_2}^e}{F_T^e} = \frac{F_{\text{CO}}^0 X_{\text{CO}}^e}{F_{\text{H}_2\text{O}}^0 + F_{\text{CO}}^0 + F_{\text{N}_2}^0} = y_{\text{CO}}^0 X_{\text{CO}}^e \quad (\text{Ec. A.10})$$

$$y_{\text{CO}_2}^e = \frac{F_{\text{CO}_2}^e}{F_T^e} = \frac{F_{\text{CO}}^0 X_{\text{CO}}^e}{F_{\text{H}_2\text{O}}^0 + F_{\text{CO}}^0 + F_{\text{N}_2}^0} = y_{\text{CO}}^0 X_{\text{CO}}^e \quad (\text{Ec. A.11})$$

Siendo:

y_i^0 : Fracción molar del compuesto i en la alimentación.

y_i^e : Fracción molar del compuesto i en el equilibrio.

F_i^0 : Caudal molar del compuesto i en la alimentación del reactor (mol/h).

F_i^e : Caudal molar del compuesto i en el equilibrio (mol/h).

X_i^e : Conversión de equilibrio del compuesto i.

Reemplazando las ecuaciones (A.8- A.11) en la expresión (A.1) y simplificando, se obtiene la constante de equilibrio en términos de las fracciones molares de alimentación y la conversión de equilibrio de CO.

$$K_{\text{eq}} = \frac{y_{\text{CO}}^0 (X_{\text{CO}}^e)^2}{(1 - X_{\text{CO}}^e)(y_{\text{H}_2\text{O}}^0 - y_{\text{CO}}^0 X_{\text{CO}}^e)} \quad (\text{Ec. A.12})$$

La variación de la energía libre de Gibbs, ΔG , es:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln J \quad (\text{Ec. A.13})$$

En el equilibrio: $\Delta G = 0$ y $J = K_{\text{eq}}$. Despejando K_{eq} de la ecuación (A.13) en equilibrio,

resulta $K_{\text{eq}} = e^{-\Delta G^0/RT}$. Luego, reemplazando K_{eq} en la expresión (A.12), se obtiene:

$$\frac{y_{\text{CO}}^0 (X_{\text{CO}}^e)^2}{(1 - X_{\text{CO}}^e)(y_{\text{H}_2\text{O}}^0 - y_{\text{CO}}^0 X_{\text{CO}}^e)} = e^{-\Delta G^0/RT} \quad (\text{Ec. A.14})$$

Dividiendo numerador y denominador del primer término por y_{CO}^0 la expresión (A.14) se reduce a:

$$\frac{(X_{\text{CO}}^e)}{(1 - X_{\text{CO}}^e) \left(\frac{y_{\text{H}_2\text{O}}^0}{y_{\text{CO}}^0} - X_{\text{CO}}^e \right)} = e^{-\Delta G^0/RT} \quad (\text{Ec. A.15})$$

Despejando X_{CO}^e , se obtiene:

$$X_{\text{CO}}^e = \frac{\left(\frac{y_{\text{H}_2\text{O}}^0}{y_{\text{CO}}^0} e^{-\Delta G^0/RT} + e^{-\Delta G^0/RT} + 1 \right) - \sqrt{\left(\frac{y_{\text{H}_2\text{O}}^0}{y_{\text{CO}}^0} e^{-\Delta G^0/RT} + e^{-\Delta G^0/RT} + 1 \right)^2 - 4 \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}^0}{y_{\text{CO}}^0} e^{-2\Delta G^0/RT}}}{2 e^{-\Delta G^0/RT}} \quad (\text{Ec. A.16})$$

La energía libre de Gibbs normal de reacción evaluada a 25°C, T_0 , en fase gas, $\Delta G_{R(25^\circ\text{C})}^0$, se expresa como:

$$\Delta G_{R}^0(T_0) = \sum v_i \Delta G_{fi}^0(\text{Pr oductos}) - \sum v_i \Delta G_{fi}^0(\text{Re activos}) \quad (\text{Ec. A.17})$$

De igual manera, la entropía normal de reacción en fase gas evaluada a 25°C, ΔS_{R}^0 ; y la entalpía normal de reacción en fase gas a 25°C, ΔH_{R}^0 , se expresan como:

$$\Delta S_{R}^0(T_0) = \sum v_i \Delta S_{fi}^0(\text{Pr oductos}) - \sum v_i \Delta S_{fi}^0(\text{Re activos}) \quad (\text{Ec. A.18})$$

$$\Delta H_{R}^0(T_0) = \sum v_i \Delta H_{fi}^0(\text{Pr oductos}) - \sum v_i \Delta H_{fi}^0(\text{Re activos}) \quad (\text{Ec. A.19})$$

Donde:

ΔH_f^0 : Entalpía normal de formación del compuesto gaseoso (kcal/mol).

ΔH_R^0 : Entalpía normal de reacción en fase gas evaluada a 25°C (kcal/mol).

ΔG_f^0 : Energía libre de Gibbs normal de formación del compuesto en estado gaseoso (kcal/mol).

ΔG_R^0 : Energía libre de Gibbs normal de reacción en estado gaseoso en fase gas evaluada a 25°C (kcal/mol).

ΔS_R^0 : Entropía normal de reacción en fase gas evaluada a 25°C (kcal/mol).

v_i : Coeficiente estequiométrico del compuesto i en la reacción.

En la *Tabla A.1* se presentan los valores de las propiedades termodinámicas de los compuestos involucrados en la reacción WGS obtenidas de bibliografía [1]. En base a los

mismos se puede aseverar que a 25°C la conversión de equilibrio tendrá valores elevados ($\Delta G_R^0 < 0$) y es levemente exotérmica ($\Delta H_R^0 < 0$). Los valores correspondientes a ΔS_R^0 , ΔH_R^0 y ΔG_R^0 que se presentan en la *Tabla A.1* se obtuvieron empleando las ecuaciones (A.17-A.19).

Tabla A.1. Propiedades termodinámicas de los compuestos involucrados en la reacción WGS a 25°C [1].				
Compuesto	C_p^0 (kcal/mol K)	S^0 (kcal/mol K)	ΔH_f^0 (kcal/mol)	ΔG_f^0 (kcal/mol)
H ₂	$6,892 \cdot 10^{-3}$	$31,211 \cdot 10^{-3}$	0,00	0,00
CO ₂	$8,87 \cdot 10^{-3}$	$51,07 \cdot 10^{-3}$	-94,05	-94,26
H ₂ O	$8,03 \cdot 10^{-3}$	$45,11 \cdot 10^{-3}$	-57,80	-54,64
CO	$6,97 \cdot 10^{-3}$	$47,30 \cdot 10^{-3}$	-26,42	-32,81
		ΔS_R^0 (kcal/mol K)	ΔH_R^0 (kcal/mol)	ΔG_R^0 (kcal/mol)
		$-1,01 \cdot 10^{-2}$	-9,83	-6,81

A una dada temperatura, T, la energía libre de Gibbs se expresa como:

$$\Delta G_{(T)}^0 = \Delta H_{(T)}^0 + T \Delta S_{(T)}^0 \quad (\text{Ec. A.20})$$

La funcionalidad de la entalpía de reacción (ΔH_R^0) con la temperatura se determinó mediante la siguiente expresión:

$$\Delta H_{R(T)}^0 = \Delta H_{R(T_0)}^0 + \Delta a (T - T_0) + \frac{1}{2} \Delta b (T^2 - T_0^2) \quad (\text{Ec. A.21})$$

$$\Delta a = \sum v_i a_i \quad (\text{Ec. A.22})$$

$$\Delta b = \sum v_i b_i \quad (\text{Ec. A.23})$$

La funcionalidad de la entropía de reacción (ΔS_R^0) con la temperatura se determinó mediante la siguiente fórmula:

$$\Delta S_{R(T)}^0 = \Delta S_{T_0}^0 + \Delta a (\ln T - \ln T_0) + \Delta b (T - T_0) \quad (\text{Ec. A.24})$$

Donde:

Δa : Variación del coeficiente a_i de la expresión de capacidad calorífica para cada compuesto de la reacción

Δb : Variación del coeficiente b_i de la expresión de capacidad calorífica para cada compuesto de la reacción

En la *Tabla A.2* se muestran los valores de las constantes de las expresiones de capacidad calorífica para [2] cada uno de los compuestos que intervienen en la reacción.

Tabla A.2. Constantes de las expresiones de capacidad calorífica de los compuestos involucrados en la reacción WGS [2].		
Compuesto	$C_p = a + bT$ (cal/molK)	
	a	b
H ₂	6,62	0,00081
CO ₂	10,34	0,00274
H ₂ O	8,22	0,00015
CO	6,60	0,00120

En la *Figura A.1* se analiza el efecto de la temperatura de reacción y de la relación $y_{H_2O}^0 / y_{CO}^0$ sobre el equilibrio de la reacción calculada a partir de la *Ecuación A.16*. Como se observa, la reacción de conversión de CO está favorecida termodinámicamente a bajas temperaturas (< 500 K) por ser una reacción exotérmica reversible. Asimismo, la X_{CO}^e aumenta a medida que aumenta la concentración de H₂O en la alimentación del reactor.

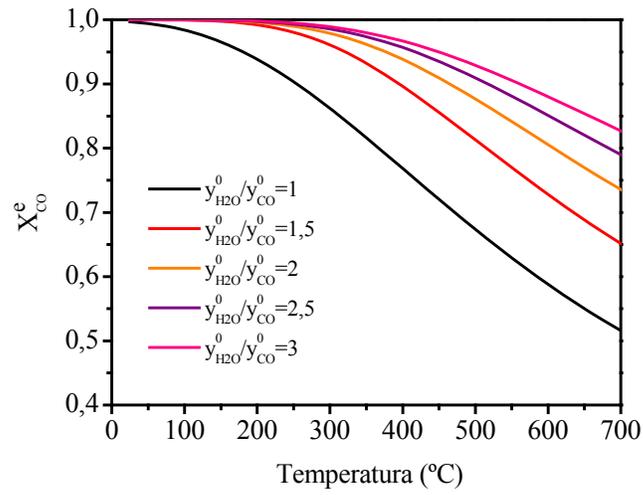


Figura A.I. Efecto de la relación $y_{H_2O}^0/y_{CO}^0$ en el equilibrio de reacción.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] “The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds”, D. Stull, E. Westrum Jr., G. Sinke, (1969).
- [2] “Chemical Engineers’ Handbook”, R.H. Perry, C.H. Chilton, 8th Ed. Mc Graw-Hill (2008).