

Conclusiones Finales y Perspectivas Futuras

Con el objetivo de sintonizar las propiedades redox y ácido-base de la ceria pura, se sintetizaron óxidos mixtos de cerio dopados con Ga para ser empleados como soportes en catalizadores para la reacción de WGS. El análisis nanoestructural mediante XRD y HREM mostró que los cationes Ga^{3+} se incorporan en la estructura fluorita de la ceria, obteniéndose óxidos mixtos con buena homogeneidad. Las medidas de TPR- H_2 y TPR-CO mediante espectrometría de masas, XANES in situ, XRD resuelto en el tiempo y OSC mostraron que al dopar el CeO_2 con Ga se incrementa notoriamente la reducibilidad con respecto a la ceria pura.

Los estudios de reducción no isotérmica e isotérmica por H_2 seguidos por espectroscopia infrarroja de transmisión y de reflectancia difusa resuelta en el tiempo, respectivamente, permitieron converger en una explicación del origen de las propiedades redox mejoradas en los óxidos mixtos de Ce-Ga. A partir de las evoluciones de las señales de Ce^{3+} y Ga-H, se postuló un mecanismo de reducción superficial que incluye la participación de los cationes Ga^{3+} en el óxido mixto. El H_2 se quimisorbe disociativamente para dar lugar a especies Ga-H superficiales, las cuales facilitan la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} . Los resultados de TPO- O_2 obtenidos mediante IR y XRD in situ indican que el Ce^{3+} se oxida inmediatamente a Ce^{4+} , tanto en el CeO_2 como en el óxido mixto de Ce-Ga, cuando se exponen a O_2 a temperatura ambiente. Los experimentos de TPO- H_2O mostraron que la fracción reoxidada de Ce^{3+} es más alta en la ceria pura respecto del óxido mixto de cerio-galio.

Así, se sintetizaron catalizadores de Au(2% p/p) y de Pt(1% p/p) altamente dispersos por el método de depósito-precipitación con urea e impregnación a humedad incipiente, respectivamente, sobre los óxidos de cerio, de galio y mixto cerio-galio. Las distribuciones de tamaños de partículas de Au fueron angostas, centradas entre 1.3 y 1.5 nm, y en ningún caso los cristalitas metálicos superaron los 3 nm. Mientras que en el caso de los catalizadores de Pt el tamaño medio de partícula metálica fue menor a 1nm.

XRD reveló la presencia de la fase oxihidróxido de galio en los catalizadores Au/Ce80Ga20 y Au/Ga₂O₃, indicando una segregación parcial del galio durante el proceso de incorporación del oro, ya que los patrones de XRD mostraron que sigue fundamentalmente incorporado en la estructura fluorita de la ceria. Dicha fase de galio no fue detectada sobre los catalizadores de Pt.

Los resultados de OSC y TPR-H₂ mostraron que la incorporación de la fase metálica incrementó notoriamente la reducibilidad de los óxidos con respecto a los soportes sin metal. Asimismo, la extensión de la reducción fue superior en los catalizadores soportados en óxidos mixtos de Ce-Ga.

Los catalizadores de Au y de Pt se evaluaron en la reacción de oxidación de CO y de desplazamiento de gas de agua.

En el caso de los catalizadores de Au, se optimizó el protocolo de activación empleando como reacción de prueba la oxidación de CO. De esta forma se determinó que un tratamiento de oxidación produce los mejores resultados de dispersión de Au.

Los catalizadores de Au soportados mostraron una alta actividad inicial para la oxidación de CO a temperatura subambiente. Sin embargo, se registró la desactivación de estos sistemas bajo condiciones de reacción. El orden de estabilidad fue Au/CeO₂ > Au/Ce80Ga20 >> Au/Ga₂O₃. Las medidas de dispersión de los catalizadores post-reacción, permiten interpretar la desactivación en función de la sinterización de las partículas de oro, fenómeno que ocurrió con mayor intensidad en los soportes que contienen galio, posiblemente por la formación de GaO(OH) originado por la aplicación del método DPU para incorporar la función metálica en los soportes.

Los catalizadores de Pt mostraron actividad para la oxidación de CO por encima de la temperatura ambiente. Sin embargo, en este caso, a diferencia del anterior el orden de la actividad mostró una fuerte dependencia del tipo de soporte, siendo menor para el catalizador Pt/Ce80Ga20. Se sugirió que la superior actividad para la oxidación de CO de los

catalizadores de Au respecto de los de Pt puede ser atribuida a la facilidad con la que el Au adsorbe el CO débilmente.

La actividad del conjunto de catalizadores con respecto a la reacción de WGS se evaluó empleando tres diferentes mezclas de reacción conteniendo: sólo los reactivos CO y H₂O (M1), adicionando CO₂ a la mezcla anterior (M2) y una mezcla completa conteniendo CO, H₂O, CO₂ e H₂ (M3) con una relación molar de cada componente similar a la típicamente encontrada a la salida de un reactor de reformado de alcoholes. El orden de actividad de los catalizados para la reacción de WGS, independientemente de las condiciones de reacción para los catalizadores de Au y de Pt soportados fue: M/CeO₂ ≥ M/Ce95Ga05 > M/Ce80Ga20 >> M/Ga₂O₃, (M = Au o Pt). Asimismo, en general se observó una mayor resistencia a la sinterización por parte de las partículas de platino por sobre las de oro.

A pesar de las mejoras logradas en cuanto al aumento de la reducibilidad y la menor adsorción de CO₂ en los soportes basados ceria dopada con galio, factores que han sido especialmente remarcados en la literatura como fundamentales para obtener mejores catalizadores de WGS a baja temperatura, estas no se vieron reflejadas en un aumento del desempeño catalítico de estos materiales, tanto en aquellos contiendo nanopartículas de oro como de platino.

De esta forma se postuló primeramente como hipótesis una posible inhibición de la etapa de activación de la molécula de agua sobre los sitios de vacancia de oxígeno (Ce³⁺) en los soportes de ceria dopada, debido a una (sobre)estabilización de estas vacantes en presencia de galio.

En primera instancia, se monitoreó la evolución del parámetro de red de los soportes mediante XRD resuelto en el tiempo bajo condiciones de reacción de WGS, con el fin de determinar el estado de reducción de catalizadores. Se observó que todos los catalizadores se hallan parcialmente reducidos durante la reacción, y que el nivel de reducción se acrecentó conforme se incorporó Ga³⁺ a la red del CeO₂. En Pt/Ce80Ga20 el

grado de reducción bajo WGS fue inferior al que se obtiene durante la etapa de pre-reducción con H_2 , lo que sugiere que la exposición a la mezcla reactiva provoca la reoxidación parcial de Ce^{3+} .

Luego con el fin de analizar esta línea argumental, se llevaron a cabo estudios de oxidación con agua de los catalizadores previamente reducidos, mediante la combinación de técnicas in situ que permitieron obtener información complementaria sobre esta cuestión. Así, se investigó la reoxidación isotérmica (523 K) con H_2O de los catalizadores obteniéndose las siguientes conclusiones: i) los resultados de la aplicación de XRD in situ indican que ese proceso de oxidación másica de Ce^{3+} se lleva a cabo en idéntico lapso de tiempo tanto cuando el metal, Au o Pt, está soportado sobre ceria pura como ceria dopada con galio; ii) las trazas de liberación de H_2 evaluadas por MS sugirieron que la velocidad de reoxidación fue mayor en los catalizadores de $M/Ce_{80}Ga_{20}$ (M: Au o Pt) que en M/CeO_2 ; iii) la evolución de la señal determinada por DRIFT de los cationes Ce^{3+} (sub)superficiales, mostró que se logra un mayor nivel de reoxidación sobre los materiales cuyo soporte contiene galio en la formulación. En conclusión, el conjunto de estas observaciones sugiere que los catalizadores soportados en óxidos mixtos de cerio-galio pueden ser reoxidados en mayor medida que aquellos soportados en ceria pura.

Debe remarcarse que no se han hallado reportes en la literatura abierta en los cuales se investigue esta etapa del mecanismo de reacción de WGS sobre catalizadores basados en ceria con metales nobles donde se haya variado la reducibilidad del soporte pero manteniendo al mismo tiempo el orden de naturaleza química del mismo. De esta forma, como corolario de estos hallazgos se puede sustentar que en sistemas catalíticos del tipo $M/Ce(Ga)O_x$ (M: Au o Pt) la etapa de activación de la molécula de agua no es una etapa energéticamente relevante y no debería considerarse como limitante de la velocidad de reacción.

Por último, se realizó un estudio exhaustivo a partir de la combinación de diferentes metodologías empleando espectroscopia infrarroja para evaluar los intermediarios de reacción superficial en el conjunto de catalizadores objetos de esta tesis y su rol en el mecanismo de reacción.

Los estudios isotérmicos de la adsorción de CO mediante DRIFT y TPSR-CO mediante IR en modo transmitancia, permitieron evaluar cuáles son las especies superficiales que se forman a partir de la interacción del reactivo CO con la superficie de los materiales así como su estabilidad. El cubrimiento superficial de las especies formiato fue menor en los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos, y esto fue asociado a la ausencia de especies OH reactivas involucradas en la formación de especies formiato. Se postuló que el orden de reactividad de los grupos formiatos en la serie de catalizadores fue: $\text{AuCeO}_2 > \text{Au/Ce80Ga20} > \text{Pt/CeO}_2 \sim \text{Pt/Ce80Ga20}$.

Los estudios de DRIFTS operando en estado estacionario y los experimentos de excitación modulada (MES) permitieron correlacionar la disminución de las especies formiato con la producción del CO_2 . En particular la técnica c-MES permitió la identificación de la especie formiato monodentado como posible intermediario clave de la WGS.

A partir de estos resultados se postula un mecanismo de reacción del tipo asociativo en el cual se sugiere que el intermediario clave es la especie formiato monodentado formada a partir de la reacción entre CO adsorbido inicialmente sobre sitios metálicos, Au o Pt, y grupos OH de la superficie del soporte. A su vez, y en acuerdo con mecanismos propuestos por otros autores, es posible que la etapa determinante de la velocidad de reacción sea la ruptura del enlace C-H de estos grupos formiato monodentado en la interface metal/soporte.

Este mecanismo permite explicar las diferentes actividades catalíticas observadas en la serie de catalizadores de platino y oro soportados sobre ceria y ceria dopada con galio. Así, la ausencia de grupos oxidrilos con puente hidrógeno en los catalizadores de cerio-galio

llevó a obtener menores cubrimientos superficiales de grupos formiatos, lo que podría explicar la menor actividad registrada en estos catalizadores comparados con los de ceria pura. Por otra parte, en el mecanismo propuesto la etapa de descomposición de las especies formiatos requiere de sitios metálicos libres para abstraer el átomo de hidrógeno saliente. En los catalizadores de platino el alto cubrimiento de monóxido de carbono sobre estos sitios metálicos puede estar inhibiendo esta etapa, llevando a una menor actividad global de WGS respecto de los catalizadores de Au.

En la serie de catalizadores de oro, se observó un efecto deletéreo sobre la estabilidad de las partículas metálicas en función de la presencia de galio, correlacionado con la formación de la fase oxihidróxido de galio durante la deposición de oro. Este factor seguramente contribuye también en alguna medida a la menor actividad en los catalizadores de Au/CeGaOx en la reacción de WGS.

Adicionalmente, se pudo determinar que en presencia de las partículas metálicas tanto de oro como de platino, se logran mayores cubrimiento de especies carbonatos sobre los soportes a partir de la adsorción de CO. A su vez, esta tendencia es más acentuada en los soportes de ceria con galio, contrario a lo reportado en los soportes sin metal. Los resultados de c-MES indicaron que la mayor parte esos grupos carbonato son espectadores de la reacción, lo cuales también podrían ejercer un efecto inhibitorio de la reacción de WGS.

El mecanismo de reacción postulado sobre la base del intermediario clave formiato monodentado, cuya deshidrogenación se postula como etapa determinante de la velocidad de reacción, sugiere que una futura optimización de estos sistemas catalíticos debería contemplar los siguientes puntos:

- Obtener soportes que mantengan estabilizadas las nanopartículas de oro que son capaces de activar la molécula de CO y de romper el enlace C-H del formiato;

- Lograr que esos soportes, además, sean capaces de proveer los sitios OH adecuados para formar especies formiato reactivas;
- Modular adecuadamente la capacidad de formación y estabilización de grupos carbonato para evitar que compitan con los sitios de adsorción donde se forman las especies formiato

Así, como acciones futuras se propone profundizar sobre estudios de los mecanismos de reacción, particularmente empleando como herramienta la técnica de espectroscopia de excitación modulada. Se prevén estudios de MES variando los distintos parámetros como la temperatura, concentración de reactivos, frecuencia de aplicación del estímulo, en un amplio rango, así como también el empleo de isótopos.

Se espera, entonces, que una mejor comprensión de la química superficial subyacente dé origen al diseño de mejores catalizadores para la reacción de WGS empleada para la purificación de H₂.

