

# Índice

## Introducción General

I. Contexto	2
II. Generalidades sobre la reacción de WGS	6
III. Catalizadores basados en metales nobles para la reacción de WGS	8
IV. Soportes basados en oxido de cerio	31
V. Mecanismos de reacción	34
VI. Objetivos	48
VII. Referencias	50

## Capítulo 1. Técnicas de caracterización y métodos experimentales

1.1 Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente	60
1.2 Adsorción volumétrica de N <sub>2</sub> a 77 K.	60
1.3 Microscopía electrónica de transmisión	61
1.4 Reducción a temperatura programada con análisis de los productos gaseosos mediante espectrometría de masas	63
1.5 Capacidad de almacenamiento de oxígeno	64
1.5.1 Medidas termogravimétricas	65
1.5.2 Adsorción volumétrica de O <sub>2</sub>	66
1.6. Técnicas con radiación de luz sincrotrón	66
1.6.1 Difracción de rayos X resuelto en el tiempo	67
1.6.2 Espectroscopia de adsorción de rayos X	69
1.6.2.1 XANES	73
1.7 Espectroscopia Infrarroja	73
1.7.1 Espectroscopia IR en modo transmisión	73

1.7.2 Espectroscopia IR de Reflectancia Difusa	79
1.7.2.1 Espectroscopia de excitación modulada (MES)	82
1.8 Ensayos de Actividad Catalítica	84
1.8.1 Oxidación de CO	84
1.8.2 Reacción de Desplazamiento de Gas de Agua (WGS)	86
1.9 Referencias	90

## **Capítulo 2. Síntesis y caracterización de soportes basados en óxido de cerio dopado con galio**

2.1 Introducción	94
2.2 Experimental	95
2.2.1 Síntesis de óxidos mixtos de Ce-Ga	95
2.2.2 Caracterización	96
2.2.2.1 Determinación de la superficie específica y porosidad	96
2.2.2.2 Microscopía electrónica	96
2.2.2.3 Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub> y CO	96
2.2.2.4 Reducción y oxidación a temperatura programada mediante XRD in situ	97
2.2.2.5 Espectroscopia de adsorción de rayos X	97
2.2.2.6 Capacidad de almacenamiento de oxígeno	97
2.2.2.6.1 Medidas termogravimétricas	97
2.2.2.6.2 Adsorción volumétrica de O <sub>2</sub>	98
2.2.2.7 Reducción y oxidación a temperatura programada mediante espectroscopia infrarroja (IR) de transmisión	98
2.2.2.8 Reducción isotérmica con H <sub>2</sub> mediante DRIFT	99
2.3 Resultados y discusión	100
2.3.1 Caracterización estructural y morfológica	100

2.3.2 Estudio de las propiedades redox de los óxidos mixtos de Ce-Ga	102
2.3.2.1 Reducción a temperatura programada con espectrometría de masa	102
2.3.2.2 Reducción con hidrógeno evaluada por XANES	107
2.3.2.3 Reducción a temperatura programada con XRD resuelto en el tiempo	109
2.3.2.4 Capacidad de almacenamiento de oxígeno	111
2.3.2.5 Reducción con hidrógeno evaluada por espectroscopia IR	116
2.3.2.6. Oxidación a temperatura programada	130
2.4 Conclusiones	133
2.5 Referencias	134

### **Capítulo 3. Síntesis y caracterización de los catalizadores de Au y Pt soportados sobre óxidos mixtos de cerio-galio**

3.1 Introducción	138
3.2 Experimental	143
3.2.1 Síntesis de los catalizadores de Au y Pt	143
3.2.2 Caracterización	144
3.2.2.1 Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente	144
3.2.2.2 Determinación de la superficie específica y porosidad	144
3.2.2.3 Difracción de rayos X	144
3.2.2.4 Microscopía electrónica	145
3.2.2.5 Adsorción de CO mediante espectroscopia infrarroja de transmisión	145
3.2.2.6 Capacidad de almacenamiento de oxígeno	146
3.2.2.7 Reducción a temperatura programada mediante espectroscopia infrarroja de transmisión	146
3.3 Resultados y discusión	147
3.3.1 Caracterización química, estructural y textural	147

3.3.2 Adsorción de CO mediante IR	163
3.3.3 Estudio de las propiedades redox de los catalizadores	183
3.4 Conclusiones	196
3.5 Referencias	197

**Capítulo 4 Ensayos catalíticos sobre los catalizadores de Au y Pt para las reacciones de oxidación de CO y desplazamiento de gas de agua (WGS)**

4.1 Introducción	203
4.2 Experimental	204
4.2.1 Oxidación de CO	204
4.2.2 Reacción de desplazamiento de gas de agua	205
4.3 Resultados	206
4.3.1 Oxidación de CO	206
4.3.1.1 Catalizadores de Au	206
4.3.1.2 Catalizadores de Pt	210
4.3.2 Reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS)	212
4.3.2.1 Catalizadores de Au	212
4.3.2.2 Catalizadores de Pt	219
4.4 Análisis e interpretación de los resultados	225
4.4.1 Consideraciones sobre el protocolo de activación de los catalizadores de oro	225
4.4.2 Acerca de la reacción de oxidación de CO	226
4.4.3 Acerca de la reacción de WGS	228
4.4.3.1 Actividad y estabilidad	228
4.4.3.2 Efecto del metal: Au vs. Pt y del dopaje del soporte con Ga	231
4.5 Conclusiones	233
4.6 Referencias	234

**Capítulo 5. Estudio de la oxidación con agua de catalizadores de Au y Pt soportados sobre óxidos basados en ceria.**

5.1	Introducción	239
5.2	Experimental	241
5.2.1	Difracción de rayos X resuelto en el tiempo	241
5.2.2	Espectrometría de masas	242
5.2.3	Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa	243
5.3	Resultados	243
5.3.1	Estudios de la reacción de WGS mediante XRD resuelto en el tiempo	243
5.3.2	Estudio de la oxidación isotérmica con agua mediante XRD resuelto en el tiempo	250
5.3.3	Estudio de la oxidación isotérmica con agua mediante espectrometría de masas	255
5.3.4	Estudio de la oxidación isotérmica con agua mediante DRIFTS	256
5.4	Discusión	261
5.5	Conclusiones	267
5.6	Referencias	268

**Capítulo 6. Estudio IR in situ y operando del mecanismo de la reacción de desplazamiento de gas de agua**

6.1	Introducción	271
6.2	Experimental	272
6.2.1	Estudios isotérmicos de la activación de la molécula de CO mediante DRIFTS	272
6.2.2	Reacción superficial a temperatura programada con CO (TPSR-CO)	272
6.2.3	Estudios DRIFTS in operando de la reacción de WGS	272

6.2.3.1 Experimentos en estado estacionario	272
6.2.3.2 Experimentos dinámicos. Espectroscopia de excitación modulada por concentración (c-MES)	273
6.3 Resultados	274
6.3.1 Activación isotérmica de la molécula de CO mediante DRIFTS	274
6.3.2 Reacción superficial a temperatura programada con CO	282
6.3.3 Estudios DRIFT in operando de la reacción de WGS	288
6.3.3.1 El estado estacionario	288
6.3.3.2 Espectroscopia de excitación modulada por concentración	298
6.4 Discusión	306
6.5 Conclusiones	317
6.6 Referencias	318
<b>Conclusiones finales y perspectivas futuras</b>	<b>323</b>