

# 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

En el Capítulo 3 se mostró que fue posible preparar catalizadores de Au y de Pt altamente dispersos sobre los soportes de ceria pura, y ceria dopada con Ga. A su vez, la reducibilidad de los catalizadores soportados sobre los óxidos mixtos fue notoriamente superior respecto de la ceria pura. Como ya se ha señalado, la literatura menciona que esta propiedad es fundamental para la obtención de catalizadores activos para las reacciones de purificación de H<sub>2</sub>, como la oxidación preferencial de CO (PROX) y la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) [1-23].

Sin embargo, en el caso de los catalizadores de Au existe un aspecto adicional que es necesario tener en cuenta. Como se ha explicado en el Capítulo 3, las condiciones de preparación y pre-tratamiento influyen fuertemente sobre la actividad de los catalizadores de Au. Por lo tanto la elección de un tratamiento adecuado previo a las medidas de reacción resulta de suma importancia.

La oxidación catalítica de CO puede considerarse una reacción *test* adecuada para evaluar las preparaciones de catalizadores de oro, y en concreto comprobar la formación de nanopartículas de oro [1]. En efecto, se ha reportado en la literatura que los catalizadores de Au preparados de manera adecuada con tamaños de partículas menores a 5 nm presentan actividad para la oxidación de CO a temperaturas tan bajas como 197 K [1,3,6]. Por otro lado, generalmente es aceptado en la literatura que los catalizadores de Pt presentan conversión hacia la reacción de oxidación de CO y WGS a temperaturas más elevadas respecto de los catalizadores de Au [3,24-26]. Sin embargo, la conversión lograda con catalizadores de Pt pareciera no ser sensible a los métodos de preparación y los tratamientos de activación, entre otros factores [2]. Como se vio en el Capítulo 3, en el caso de los catalizadores de Pt es necesario formar las partículas de Pt luego de la preparación y esto se logra mediante una reducción con H<sub>2</sub>.

Así, en este capítulo se muestran los pasos seguidos para la selección un pre-

tratamiento adecuado para los catalizadores de Au empleando la oxidación de CO como reacción test, y los resultados de la evaluación del desempeño catalítico de los catalizadores de Au y de Pt soportados en ceria, ceria-galia y galia frente a la reacción de oxidación de CO y de desplazamiento de gas de agua (WGS).

## 4.2 Experimental

### 4.2.1 Oxidación de CO

Se midió la actividad catalítica de las muestras para la oxidación de CO en el equipo experimental detallado en el Capítulo 1, sección 1.8.1. La masa de catalizador empleada fue de 25 mg, la que se diluyó con 100 mg de cuarzo molido. La composición de la mezcla de reacción fue 1% CO + 0.6% O<sub>2</sub> balanceado con He (caudal total = 100 ml/min, velocidad espacial: 40000 h<sup>-1</sup>). En el caso de los catalizadores de Au se realizaron curvas de *light-off* desde 230 a 418 K (10 K/min) manteniendo la temperatura a 418 K durante 30 min y luego enfriando hasta la temperatura inicial (-10 K/min).

El efecto de tres tratamientos de activación diferentes fue evaluado sobre el catalizador Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>, previo a los estudios de actividad catalítica con respecto a la oxidación de monóxido de carbono, como se describen:

- 1) calcinación bajo flujo de 5%O<sub>2</sub>/He (60 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 523 K, permaneciendo 60 min a esta temperatura, seguido por una purga bajo flujo de He (60 ml/min) durante 60 min y enfriamiento bajo He hasta la temperatura de inicio de la reacción.
- 2) reducción bajo flujo de 5%H<sub>2</sub>/Ar (60 ml/min) a 473 K (60 min) seguido por purga a la misma temperatura bajo flujo de He (60 ml/min) por 60 min
- 3) y una combinación secuencial de los tratamientos anteriores, empleando primero el tratamiento oxidante (calcinación) y seguidamente el reductor.

En el caso de los catalizadores de platino, los mismos fueron sometidos al pre-

tratamiento de activación descrito anteriormente en el Capítulo 3, el cual consiste en una reducción bajo flujo de 5% $H_2$ /Ar (60 ml/min) a 623 K durante 30 min y luego bajo flujo de He (60 ml/min) a la misma temperatura durante 30min. La actividad hacia la reacción de oxidación de CO se midió también mediante curvas de *light-off* calentando desde temperatura ambiente (RT) hasta 473 K, seguido de enfriamiento bajo mezcla de reacción, y finalmente se realizó una segunda curva de *light-off* para examinar la estabilidad.

#### 4.2.2 Reacción de desplazamiento de gas de agua

La actividad de los catalizadores para la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) se midió en un microrreactor tubular de vidrio de lecho fijo (diam. = 4 mm) cuya salida se conectó el capilar de muestreo de un espectrómetro de masas para la cuantificación de los gases. El detalle del equipo experimental construido para realizar los ensayos catalíticos se presentó en el Capítulo 1, sección 1.8.2. La carga de catalizador fue de 50 mg diluido con 100 mg de cuarzo molido (75-150  $\mu$ m). Las medidas de actividad catalítica se realizaron en el rango de 373-673 K con escalones de 50 K (60 min).

Previamente a las medidas de actividad, los catalizadores de Au se activaron con el tratamiento de calcinación (5% $O_2$ /He, 523 K) ya que fue seleccionado por rendir la mejor actividad para la oxidación de CO, como se verá luego; mientras que los catalizadores de platino se activaron bajo el tratamiento reductor a 5% $H_2$ /He, 673 K.

Con el objetivo de evaluar el efecto de la composición de la alimentación con reactivos y productos sobre el desempeño de los sistemas catalíticos investigados, el reactor de WGS se alimentó con tres mezclas denominadas: M1 (1% CO + 2%  $H_2O$ ), M2 (1% CO + 2%  $H_2O$  +5%  $CO_2$ ), y M3 (1% CO + 2%  $H_2O$  +1%  $CO_2$  + 7%  $H_2$ ), siempre con balance de helio para un caudal total de 100 ml/min. La composición M3 simula, en término de relaciones molares, la salida de un reactor de reformado de alcoholes para la producción de hidrógeno la que se ha diluido en una proporción 1:8 [27]. El agua se incorporó a la corriente gaseosa mediante el

sistema descrito en la sección 1.8.2 del Capítulo 1 operando el saturador a 308 K y el condensador de agua a 290 K para M1 y a 295 K para M2 y M3.

### 4.3 Resultados

#### 4.3.1 Oxidación de CO

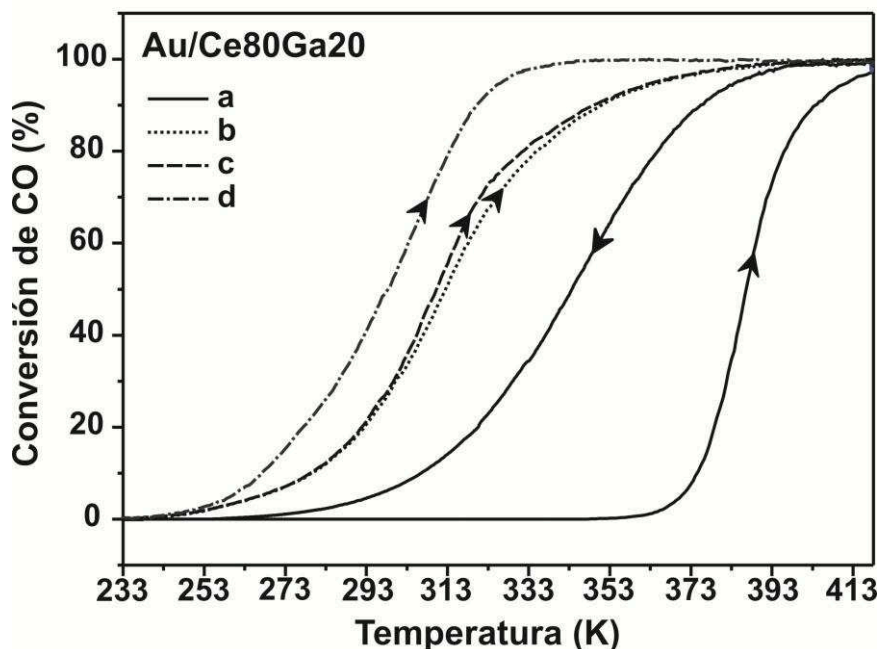
##### 4.3.1.1 Catalizadores de Au

Como se mencionó en el Capítulo 3, se ha postulado que el método de preparación de catalizadores de Au por deposición-precipitación con urea involucra la formación de un complejo conteniendo  $\text{Au}^{3+}$  en la superficie del soporte [28]. Luego, para formar las partículas de oro catalíticamente activas, los materiales deben ser sometidos a un pre-tratamiento de activación [29]. La reducción del  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$ , se puede realizar tanto con gases reductores (tales como  $\text{H}_2$ ), gases oxidantes (tales como el  $\text{O}_2$ ), o mezclas de estos con un inerte, ya que incluso cuando el precursor de oro soportado se descompone en aire se forma  $\text{Au}^0$  debido a la inestabilidad de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  [1].

Así, se seleccionaron los protocolos de pre-tratamiento bajo diferentes condiciones, es decir, atmósferas oxidantes y reductoras, detallados en la sección Experimental y se utilizó la medida de la actividad catalítica hacia la oxidación de CO como reacción test.

La Figura 4.1 muestra las curvas de light-off de oxidación de CO en función de dichos pre-tratamientos de activación.

En primer lugar, se observa que el catalizador de Au/Ce80Ga20 sin tratamiento previo, comienza a oxidar el CO sólo a partir de 373 K, llegando al 100% de conversión a 418 K (ver Figura 4.1, curva a), y que la temperatura para el 50% de conversión ( $T_{50}$ ) fue 383 K. Luego, durante la rampa de enfriamiento la curva de conversión se desplaza a menores valores de temperatura ( $T_{50} = 343$  K), indicando claramente que el catalizador se activó durante el calentamiento bajo flujo de reactivos.



**Figura 4.1.** Curvas de light-off para la oxidación de CO en función del pre-tratamiento de activación sobre el catalizador Au/Ce80Ga20: a) sin pre-tratamiento, b) reducción en 5%H<sub>2</sub> a 473 K (1 h), c) oxidación en 5%O<sub>2</sub> a 523 K (1 h) seguida de reducción en 5%H<sub>2</sub> a 473 K (1 h), d) oxidación en 5% O<sub>2</sub> a 523 K (1 h).

Por otra parte, los pre-tratamientos de reducción (5%H<sub>2</sub>, 473 K) y oxidación seguida de reducción (5%O<sub>2</sub>, 523 K + 5%H<sub>2</sub>, 473 K) presentan curvas de actividad prácticamente idénticas (ver Figura 4.1, curvas b y c), observándose conversión de CO desde una temperatura cercana a 243 K, con una  $T_{50} \sim 313$  K. Estos tratamientos generan un catalizador más activo que el catalizador sin pre-tratar. Sin embargo, el pre-tratamiento de oxidación (5%O<sub>2</sub>, 523 K) mostró ser capaz de otorgar el mejor desempeño catalítico, ya que el catalizador fue activo desde 238 K, con una  $T_{50} = 298$  K (ver Figura 4.1, curva d).

Así, el pre-tratamiento de activación en atmósfera oxidante fue el elegido para estudiar el comportamiento catalítico de los materiales preparados en este trabajo con respecto a las reacciones de oxidación de CO y WGS.

La Figura 4.2 exhibe las curvas de light-off para la oxidación de CO sobre los catalizadores de Au soportado estudiados durante rampas sucesivas de calentamiento y enfriamiento entre 230 y 418 K. Como se puede ver los tres catalizadores fueron muy activos hacia la oxidación de CO durante la rampa de calentamiento. Las temperaturas a las cuales

se logró el 50% de conversión para ambas rampas se resumen en la Tabla 4.1, junto con los valores reportados para otros catalizadores de Au ampliamente estudiados [1].

Durante la rampa de calentamiento, todos los catalizadores ensayados mostraron actividades para la conversión de CO ( $T_{50}$ ) equivalentes a un catalizador Au/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>O<sub>2</sub>, el cual posee además una carga de 3% Au, e incluso fueron superiores al catalizador de referencia Au/TiO<sub>2</sub> [31] (Tabla 4.1). El grado de desactivación de cada catalizador para la reacción de oxidación de CO, se puede comparar a partir de la evolución de las curvas de conversión de CO entre el incremento y descenso de la temperatura. El catalizador Au/CeO<sub>2</sub> presenta una desactivación inicial observada por el cambio de pendiente alrededor de 273 K cuando se incrementa la temperatura (ver Figura 4.2). Luego mantiene prácticamente inalterada su actividad (la diferencia entre las temperaturas para el 50% de conversión entre las rampas de calentamiento y enfriamiento,  $\Delta T_{50}$ , es  $\sim 4$  K (ver Tabla 4.1). Por su parte, los catalizadores Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> y Au/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan valores  $\Delta T_{50}$  iguales a 15 y 53 K, respectivamente, indicando desactivación en ambos casos aunque más marcada para este último catalizador.

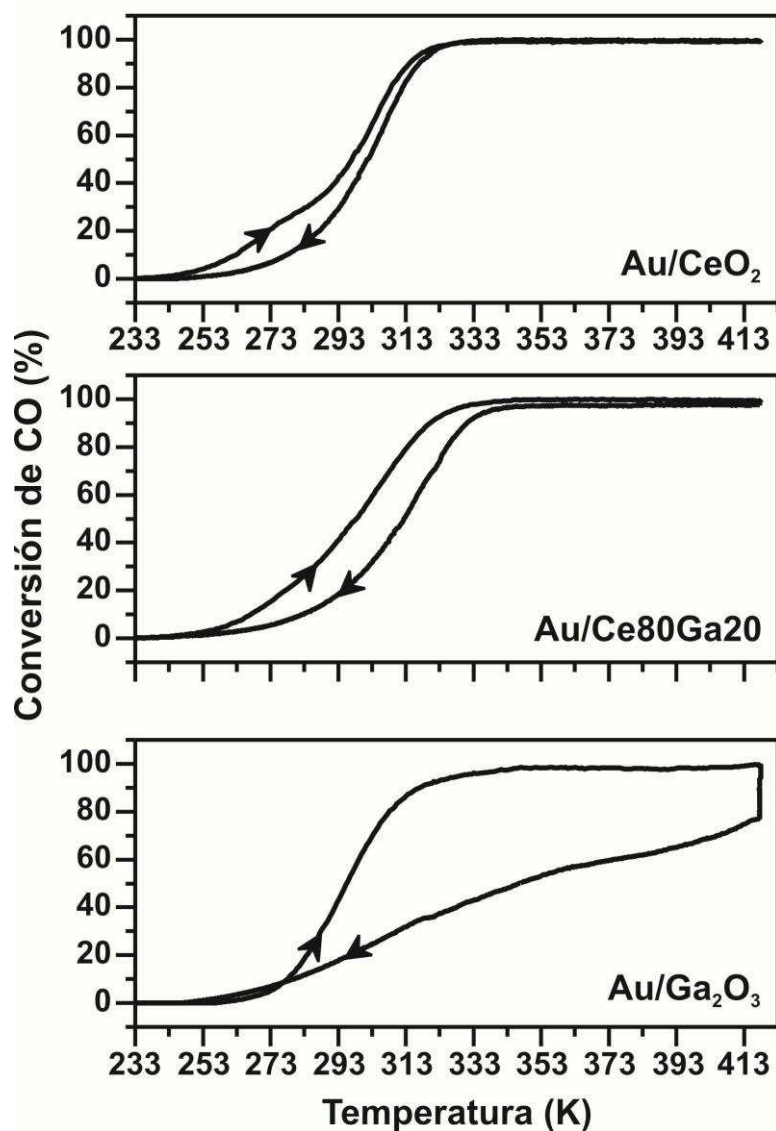
**Tabla 4.1.** Temperaturas para el 50 % de conversión de CO a CO<sub>2</sub> ( $T_{50}$ ), sobre catalizadores de Au soportado, durante las rampas de calentamiento y enfriamiento, y valores de dispersión metálica pre- y post-reacción.<sup>(a)</sup>

Catalizador	Au (%)	D (%) <sup>(b)</sup> Pre-reacción	$T_{50}$ (K)		D (%) <sup>(b)</sup> Post-reacción	Ref.
			Rampa de calentamiento	Rampa de enfriamiento		
Au/CeO <sub>2</sub>	2	68	297	302	57	
Au/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	62	295	348	27	
Au/Ce <sub>80</sub> Ga <sub>20</sub>	2	67	298	313	40	
Au/Ce <sub>68</sub> Zr <sub>32</sub> <sup>(c)</sup>	3	53	301	411	-	[30]
Au/TiO <sub>2</sub>	1.5	30	321	337	-	[31]

(a) Condiciones de reacción: 1 % CO + 0.6 % O<sub>2</sub>, velocidad espacial: 40000 h<sup>-1</sup>.

(b) Dispersión de Au de los catalizadores pre- y post-reacción calculada a partir de las medidas por STEM-HAADF como se describió en el Capítulo 3.

(c) Soporte de composición estequiométrica Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>O<sub>2</sub>.

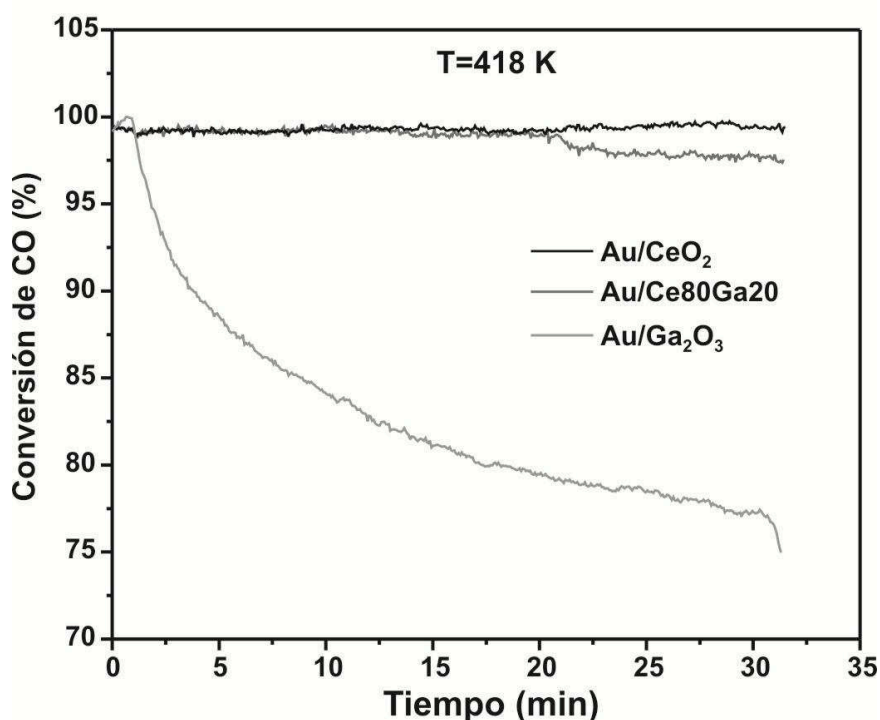


**Figura 4.2.** Curvas de light-off para la oxidación de CO empleando los siguientes catalizadores: AuCeO<sub>2</sub>, Au/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au/Ce80Ga20. Condiciones de reacción: 1%CO + 0.6% O<sub>2</sub>, velocidad espacial: 40000 h<sup>-1</sup>.

La Figura 4.3 muestra la evolución de la conversión isotérmica de CO a 418 K en función del tiempo de reacción. Se observa que el catalizador Au/CeO<sub>2</sub> mantiene una actividad constante con una conversión cercana al 100% durante 30 min, mientras que un leve decaimiento se evidencia para el catalizador Au/Ce80Ga20. Por el contrario, la conversión de CO para Au/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cae rápidamente desde aproximadamente el 100 % al 77 % durante ese mismo intervalo de tiempo. Para comprender el origen de la desactivación que tiene lugar sobre el conjunto de materiales estudiados durante esta reacción, también se



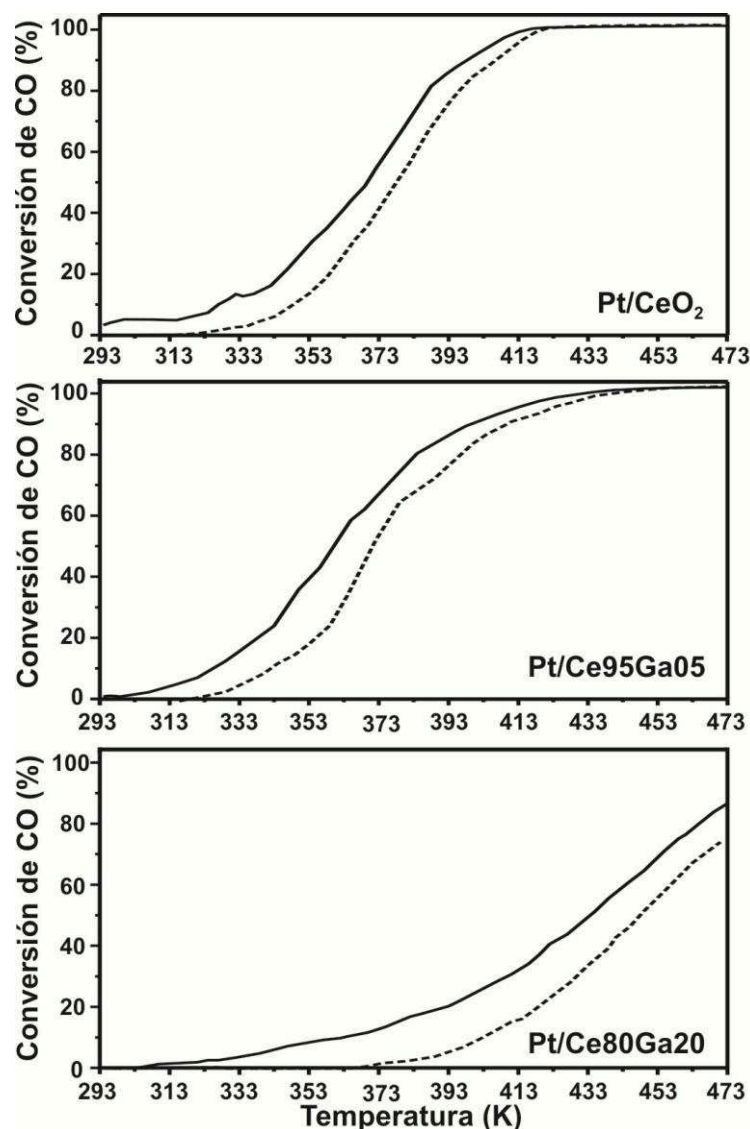
midió la distribución de tamaños de partículas de oro para cada catalizador luego de las curvas de light-off. La Tabla 4.1 resume las dispersiones de Au pre- y post-reacción calculadas a partir del tamaño medio de los cristalitas de Au soportado. El catalizador que mostró mayor estabilidad fue el Au/CeO<sub>2</sub>, para el cual la dispersión disminuyó levemente, desde 68% hasta el 57%. Por su parte, el catalizador de oro soportado sobre el óxido de cerio-galio, Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>, presentó una significativa pérdida de dispersión desde 67% a 40%. Mientras que el catalizador que presentó la mayor desactivación, es decir Au/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fue el que manifestó una sinterización más pronunciada de la fase metálica con una caída de la dispersión desde 68 a 27 %.



**Figura 4.3.** Conversión isotérmica (418 K) de CO a CO<sub>2</sub> en función del tiempo de reacción para. Catalizadores: Au/CeO<sub>2</sub>, Au/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>. Condiciones de reacción: 1%CO + 0.6% O<sub>2</sub>, velocidad espacial: 40000 h<sup>-1</sup>.

#### 4.3.1.2 Catalizadores de Pt

La actividad de los catalizadores de Pt para la reacción de oxidación de CO se muestra en la Figura 4.4. Las curvas de light-off se realizaron calentando bajo una mezcla de reacción de 1%CO y 0.6%O<sub>2</sub> desde temperatura ambiente hasta 473 K. A continuación, la



**Figura 4.4.** Curvas de light-off para la oxidación de CO sobre los siguientes catalizadores: Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/Ce95Ga05 y Pt/Ce80Ga20. Condiciones de reacción: 1%CO + 0.6% O<sub>2</sub>, velocidad espacial: 40000 h<sup>-1</sup>. La actividad se midió calentando bajo la mezcla de reacción desde temperatura ambiente hasta 473 K (línea sólida), luego se enfrió y se volvió a repetir el calentamiento (líneas de trazos).

muestra se enfrió bajo reacción, y se volvió a realizar una segunda curva de light-off para determinar si existe desactivación de los catalizadores. Como se observa los catalizadores de Pt comienzan a tener actividad sólo sobre los 298 K. En la Tabla 4.2 se resumen las temperaturas a las cuales se logró el 50% de conversión para la primer y segunda rampa de calentamiento. Los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Ga05 tienen actividades muy similares. Existe una diferencia de tan solo 10 K entre las T<sub>50</sub> de ambos catalizadores durante la primera rampa, siendo más elevada la del catalizador soportado sobre Ce95Ga05 (370 K).

Por otro lado, el catalizador de Pt/Ce80Ga20, comienza a oxidar CO por encima de 313 K, con una  $T_{50}$  cercana a los 433 K, y no alcanza el 100% de conversión en el rango de temperatura estudiado. Cabe destacar que el catalizador Pt/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también se evaluó para la oxidación de CO, sin embargo fue inactivo incluso a la más alta temperatura ensayada (473 K).

Durante la segunda rampa de calentamiento todos los catalizadores de Pt fueron menos activos. El valor de  $\Delta T_{50}$  entre la primer y segunda rampa de calentamiento es de 7 K para el Pt soportado sobre ceria pura, y de 14 K tanto para Pt/Ce95Ga05 como Pt/Ce80Ga20. Esto indica que la desactivación es algo mayor en el caso de Pt soportado sobre óxidos mixtos.

**Tabla 4.2.** Temperaturas para el 50 % de conversión de CO a CO<sub>2</sub> ( $T_{50}$ ), sobre los catalizadores de Pt soportado, durante las rampas de calentamiento, y valores de dispersión metálica.

Catalizador	Pt (%)	D (%) <sup>(a)</sup>	$T_{50}$ (K)	
			1° Rampa de calentamiento	2° Rampa de calentamiento
Pt/CeO <sub>2</sub>	0.70	<90	370	377
Pt/Ce95Ga05	0.72	n.d.	360	374
Pt/Ce80Ga20	0.71	91	433	447

(a) Dispersión de Pt estimada a partir de las medidas por STEM-HAADF como se describió en el Capítulo 3.

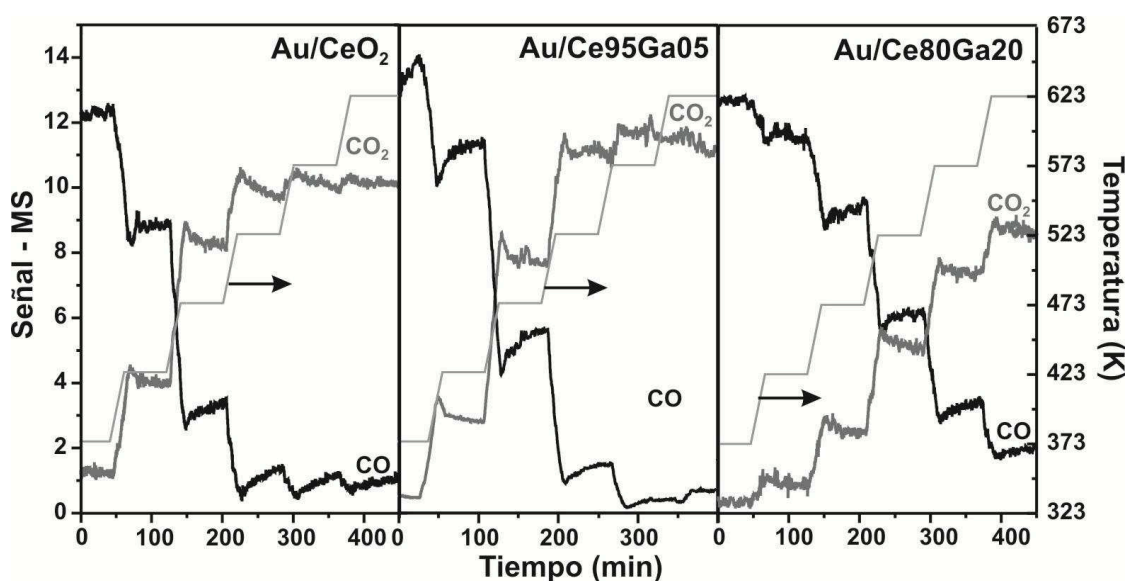
### 4.3.2 Reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS)

#### 4.3.2.1 Catalizadores de Au

Se investigó el desempeño de los catalizadores de Au respecto a la reacción de WGS. La Figura 4.5 presenta, a modo de ejemplo, la evolución de las señales de CO y CO<sub>2</sub> registradas por el espectrómetro de masas a la salida del reactor para la alimentación M1 (1%CO + 2%H<sub>2</sub>O).

Estas medidas se realizaron bajo flujo de la mezcla de reacción durante 60 min a temperatura constante, entre 373 y 623 K, cada 50 K. Los valores obtenidos luego de una

hora, tiempo en el cual se logró un estado pseudo-estacionario, se utilizaron para el cálculo de la conversión en función de la temperatura para cada mezcla de reacción. Cabe notar aquí, como se explicitara en la sección 1.8.2 del Capítulo 1, que para la cuantificación de la conversión de CO se empleó la señal  $m/e=28$  la cual contiene adicionalmente una contribución de la fragmentación del  $\text{CO}_2$ , por lo tanto aumenta el error relativo a altas conversiones. Además, no se detectó en ningún caso otro producto de la reacción. Así por ejemplo, en la Figura 4.6 sobre 523 K la conversión medida para el  $\text{Au}/\text{CeO}_2$  se encuentra algo por debajo de la línea de la conversión de equilibrio, pero siguiendo la misma tendencia, en este caso se considerará que el sistema llegó al equilibrio termodinámico.



**Figura 4.5.** Evolución temporal de las señales de MS de CO y el  $\text{CO}_2$  durante la reacción de WGS empleando la mezcla M1 (1%CO +2%  $\text{H}_2\text{O}$ ) sobre catalizadores de Au soportado.

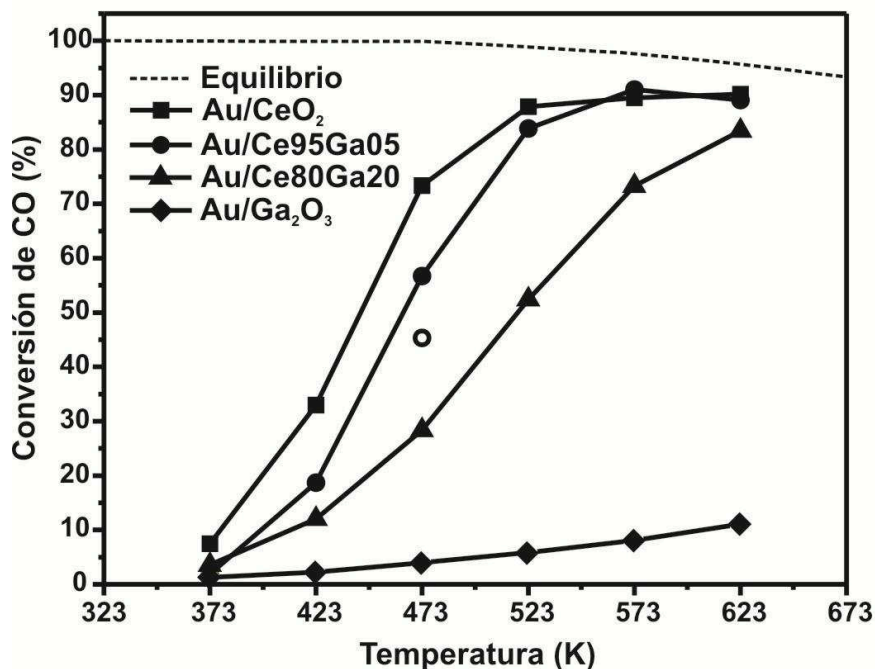
La Figura 4.6 exhibe los resultados de la conversión de CO para la mezcla M1. El catalizador de Au soportado sobre  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  presenta una conversión muy baja en todo el rango de la temperatura estudiado, alcanzando solamente un valor de 10% a la máxima temperatura. En cambio, el catalizador  $\text{Au}/\text{CeO}_2$  mostró una actividad muy elevada a bajas temperatura, logrando los valores de conversión de equilibrio termodinámico a partir de 523 K ( $T_{50} = 444$  K, ver Tabla 4.3). Mientras que los catalizadores de oro soportados sobre los óxidos mixtos de Ce-Ga mostraron una actividad intermedia a la de los catalizadores de oro

soportado sobre los óxidos puros. La  $T_{50}$  de los catalizadores evaluados bajo la mezcla M1 aumenta con el incremento del contenido de Ga, siendo 464 y 518 K para el Au/Ce95Ga05 y Au/Ce80Ga20, respectivamente (ver Tabla 4.3).

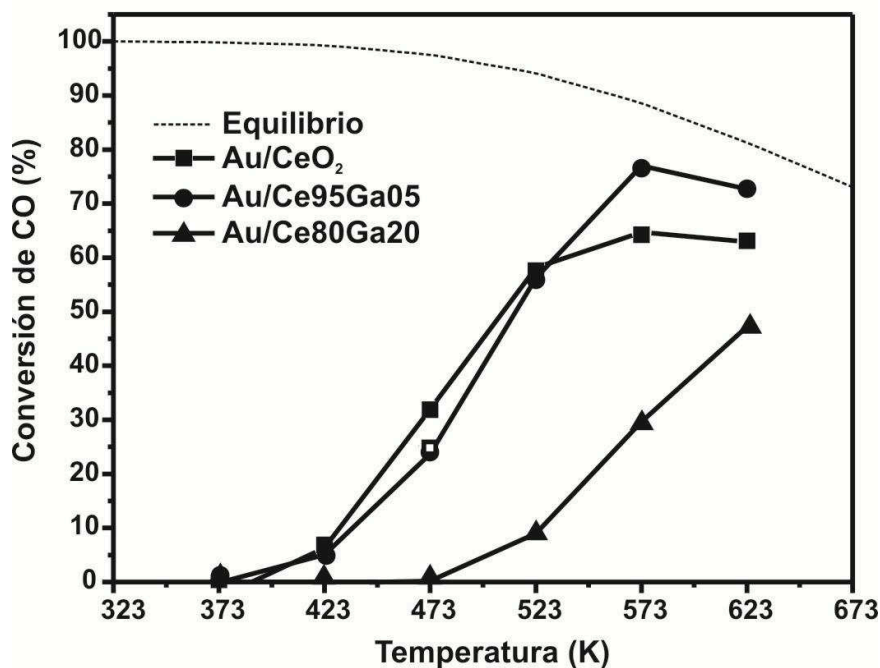
Se evaluó el efecto del agregado del  $\text{CO}_2$  a la corriente de alimentación (mezcla M2). Como se muestra en la Figura 4.7, se registró en todos los catalizadores una fuerte disminución de la conversión con respecto a la mezcla M1, más allá de la disminución termodinámica de la conversión de equilibrio. En este caso, los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> y Au/Ce95Ga05 se comportan de forma similar. La temperatura para el 50% de conversión del catalizador Au/CeO<sub>2</sub> fue 508 K, mientras que para el catalizador Au/Ce95Ga05 fue de 513 K (Tabla 4.3). Por otro lado, el catalizador de Au soportado sobre Ce80Ga20 no llegó al 50% de conversión en el rango de temperatura estudiado.

La actividad de los catalizadores de Au empleando una mezcla completa de alimentación, incluyendo todos los reactivos y productos (M3), que simula la salida un reactor de reformado de alcoholes, diluida 1:8, se muestra en la Figura 4.8. En este caso, las conversiones logradas por los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> y el Au/Ce95Ga05 son prácticamente idénticas en todo el rango de temperaturas, mientras que la muestra Au/Ce80Ga20 alcanza el 50% de conversión a 617 K.

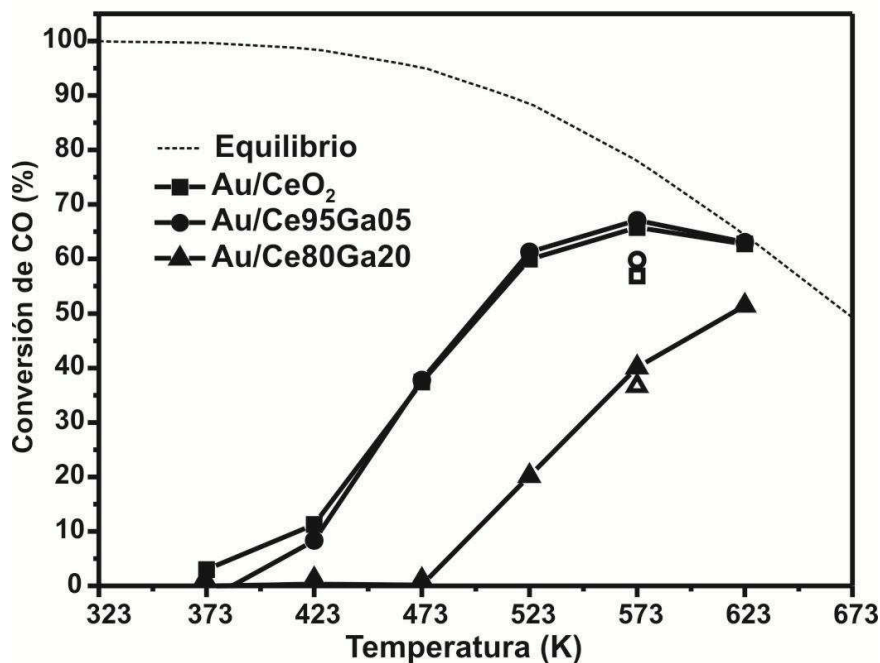
Como se muestra en la Figura 4.5, al inicio de cada período de reacción isotérmica, a las distintas temperaturas, se registró un pico de reactividad, originado por un leve sobrecalentamiento del reactor durante el cambio de temperatura. Sin embargo, una vez transcurrido el tiempo de estabilización de la temperatura (aprox. 120 s), la caída adicional de la conversión observada en cada período isotérmico, está relacionada a cierta desactivación de los catalizadores (ver más adelante el caso de catalizadores de Pt). Esta pérdida de actividad durante la reacción se observó en cada una de las mezclas de reacción utilizadas. Asimismo, en las Figuras 4.6-4.8 se representa mediante símbolos vacíos la conversión durante el descenso de temperatura bajo reacción desde 623 K, hasta 523 K (M1



**Figura 4.6.** Conversión de CO sobre los catalizadores de Au soportado en función de la temperatura para la reacción de WGS empleando la mezcla M1 (1% CO + 2% H<sub>2</sub>O). El símbolo vacío representa la conversión tomada luego de enfriar la muestra bajo reacción desde 623 K hasta 473 K.



**Figura 4.7.** Conversión de CO de los catalizadores de Au en función de la temperatura para la reacción de WGS bajo una corriente compuesta por 1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 5%CO<sub>2</sub> (M2). Los símbolos vacíos representan la conversión tomada luego de enfriar la muestra bajo reacción desde 623 K hasta 473 K.



**Figura 4.8.** Conversión de CO sobre los catalizadores de Au soportado en función de la temperatura para la reacción de WGS empleando la mezcla M3 (1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 1%CO<sub>2</sub> + 7%H<sub>2</sub>). Los símbolos vacíos representan la conversión tomada luego de enfriar la muestra bajo reacción desde 623 K hasta 473 K.

y M2), o 573 K (M3). En todos los casos se puede observar que la conversión es menor durante el enfriamiento, confirmando cierta desactivación de los catalizadores bajo cualesquiera de las distintas mezclas de reacción.

Para ganar algo más de información sobre la extensión de la desactivación en estos catalizadores de oro se emplearon ciclos de reacción para producir un “envejecimiento” de los materiales, particularmente para comparar la respuesta de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> y el Au/Ce80Ga20. Esta medida consistió en elevar la temperatura de reacción empleando la mezcla M1 hasta 623 K, y luego enfriar bajo la misma mezcla hasta 473 K. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente y se dejó toda la noche bajo 10 cm<sup>3</sup>/min de He, y al día siguiente se calentó nuevamente bajo la mezcla de reacción para obtener una segunda curva de conversión versus temperatura. La Figura 4.9 presenta los resultados de conversión vs. temperatura para el Au/CeO<sub>2</sub> y Au/Ce80Ga20. Se puede ver que en el caso del Au/CeO<sub>2</sub>, durante la etapa de enfriamiento la conversión disminuye notoriamente, hasta en un 28% a 473 K respecto a los valores obtenidos durante el primer calentamiento. Por otro lado, los

**Tabla 4.3.** Temperaturas para el 50 % de conversión de CO ( $T_{50}$ ) y velocidad de reacción ( $r_{CO}$ ) durante la reacción de WGS bajo diferentes composiciones de la mezcla reacción para los catalizadores de Au y Pt.

Catalizador	$T_{50}$ (K) / $r_{CO}$ ( $cm^3 g^{-1} h^{-1}$ ) a 523 K						$D$ (%) <sup>(d)</sup>	
	M1 <sup>(a)</sup>		M2 <sup>(b)</sup>		M3 <sup>(c)</sup>		inicial	Post-reacción
	Au/CeO <sub>2</sub>	444	1054	508	697	501	720	68
Au/Ce95Ga05	464	1006	513	675	499	735	n.d	n.d
Au/Ce80Ga20	518	628	-	108	617	242	67	42
Au/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	62	n.d
Pt/CeO <sub>2</sub>	528	550	544	371	608	128	>90	n.d
Pt/Ce95Ga05	530	514	542	358	615	51	n.d	n.d
Pt/Ce80Ga20	558	263	587	81	-	7	90	90
Pt/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	n.d	n.d

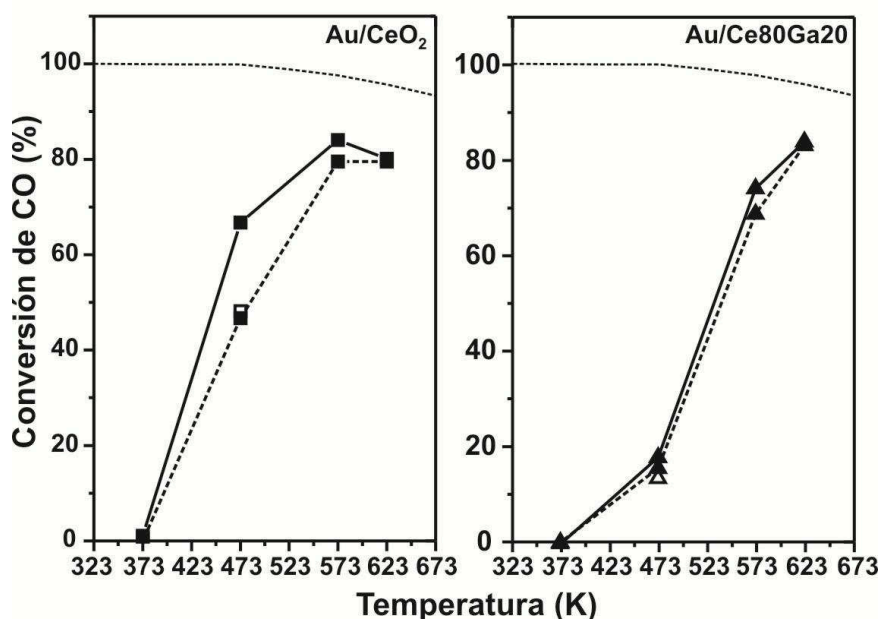
(a) M1: 1%CO + 2%H<sub>2</sub>O.

(b) M2: 1%CO + 2%H<sub>2</sub>O + 5%CO<sub>2</sub>.

(c) M3: 1%CO + 2%H<sub>2</sub>O + 5%CO<sub>2</sub>+ 7%H<sub>2</sub>.

(d) Dispersión de Au de los catalizadores post-reacción

n.d: no determinado.

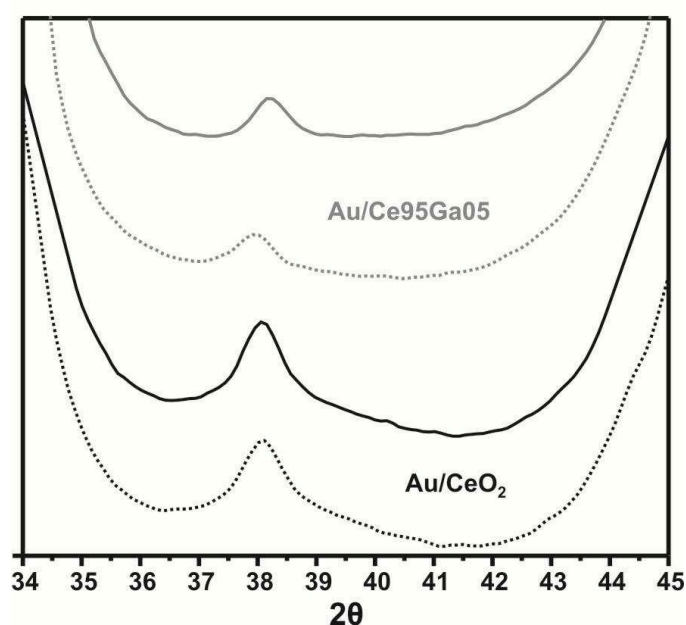


**Figura 4.9.** Conversión de CO versus temperatura para la WGS del catalizador de Au/CeO<sub>2</sub> y de Au/Ce80Ga20 (símbolos llenos) y luego del enfriamiento bajo mezcla de reacción a 473 K (símbolo vacío). Las líneas punteadas representan la conversión tomada luego de dejar las muestras toda la noche bajo flujo de He (10 cm<sup>3</sup>/min) y tomar una segunda medida de conversión vs temperatura.



símbolos abiertos (y curvas punteadas) representan la segunda curva de conversión en función del tiempo, tomada luego de dejar la muestra toda la noche bajo He. Se ve que esta segunda curva pasa por el mismo valor de conversión que el obtenido durante el enfriamiento, es decir, esto sugiere que el catalizador de Au/CeO<sub>2</sub> llegó a un estado pseudo estable empleando la mezcla M1 y luego de los ciclos (calentamiento-enfriamiento) de reacción. En el caso del catalizador Au/Ce80Ga20 se observa que ambas curvas de calentamiento son muy similares. Por ende, se puede postular que la desactivación de este tipo de catalizador ocurre de manera más temprana que en el caso de Au/CeO<sub>2</sub>.

Para el catalizador Au/Ce80Ga20 se pudo obtener una medida cuantitativa de la dispersión metálica por STEM-HAADF luego de realizadas las medidas con la mezcla M1 (Figura 4.6). El tamaño medio de partículas obtenido fue de 3 nm, representado una dispersión del 42% (ver Tabla 4. 3). Asimismo, la Figura 4.10 muestra los patrones de difracción en la zona del Au (111), pre- (líneas continuas) y post-reacción (líneas punteadas) para los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> y Au/Ce95Ga05. Se puede observar en ambos casos que la intensidad del pico centrado a alrededor de 38° no se ve significativamente modificada bajo

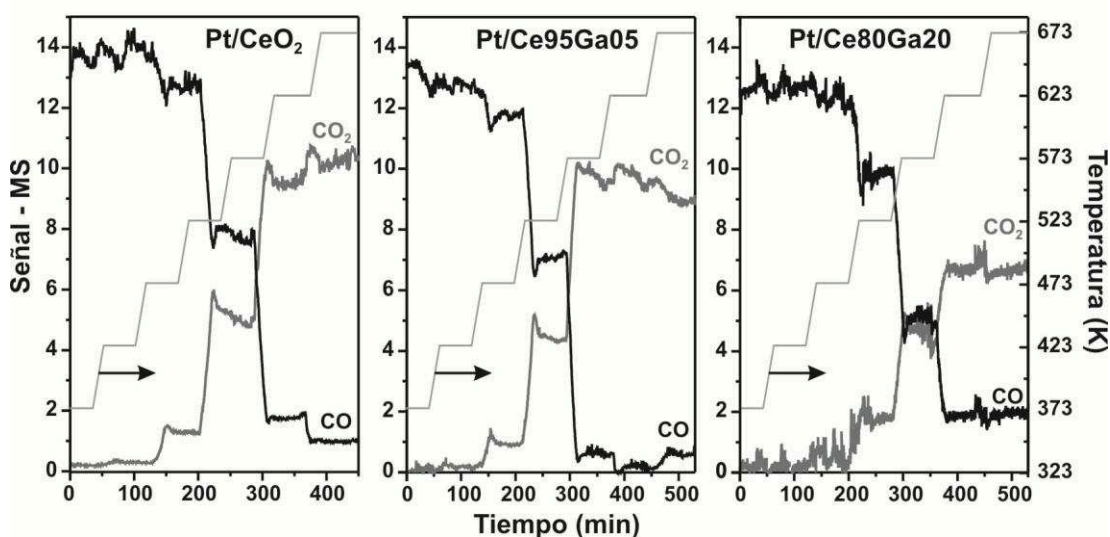


**Figura 4.10.** Pico de difracción del Au para las muestra Au/CeO<sub>2</sub> y Au/Ce95Ga05 pre-reacción (líneas continuas) y post-reacción (líneas punteadas) de WGS, obtenidas durante las medidas de XRD in situ, en la zona del Au(111).

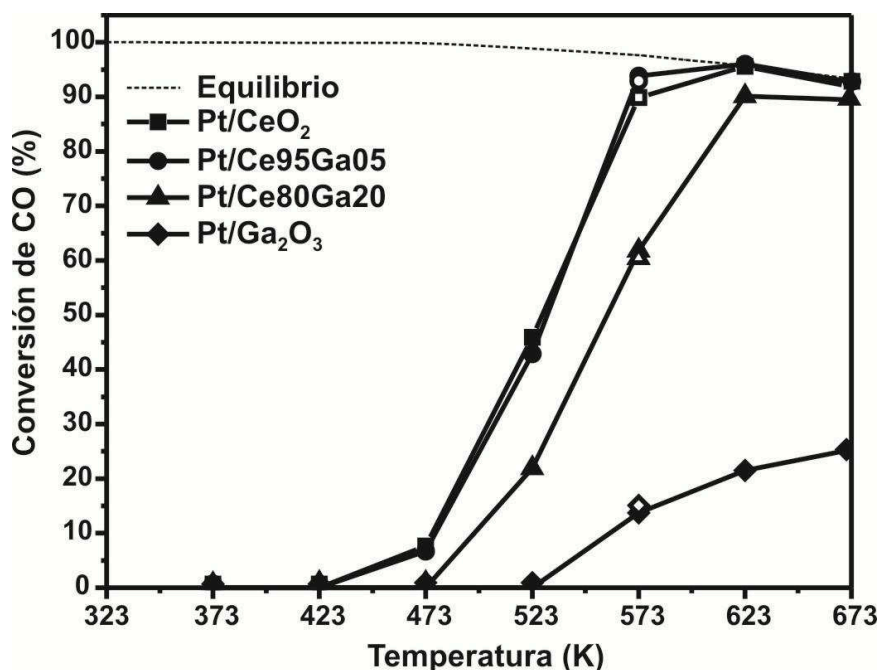
condiciones de reacción. Esto sugiere que las cristalitas de Au de mayor tamaño, observables por XRD, no se aglomeran, mientras la medida de TEM pos-reacción para el Au/Ce80Ga20 sugieren que las nanopartículas más pequeña se sinterizan.

#### 4.3.2.2 Catalizadores de Pt

De forma similar a lo estudiado sobre los catalizadores de oro soportado, se investigó el desempeño de los catalizadores de platino con respecto a la reacción de WGS empleando las diferentes mezclas de alimentación. Las Figuras 4.11 y 4.12 muestran los resultados de actividad de los catalizadores de Pt para la reacción de WGS bajo la mezcla M1. El orden de actividad para estos catalizadores es similar, respecto del soporte, al obtenido para los catalizadores de Au, es decir,  $\text{Pt/CeO}_2 \approx \text{Pt/Ce95Ga05} > \text{Pt/Ce80Ga20} \gg \text{Pt/Ga}_2\text{O}_3$ . Al igual que en caso de los catalizadores de Au, podemos observar que el catalizador soportado sobre galia pura presenta un actividad muy baja, alcanzando como máximo, un 30% de conversión de CO a la más alta temperatura ensayada (673 K). Por otro lado, los catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce95Ga05, presentan actividades idénticas con una  $T_{50} = 528$  K, mientras que el catalizador Pt/Ce80Ga20 presenta menor actividad que los anteriores con una  $T_{50} = 558$  K (ver Tabla 4.3).



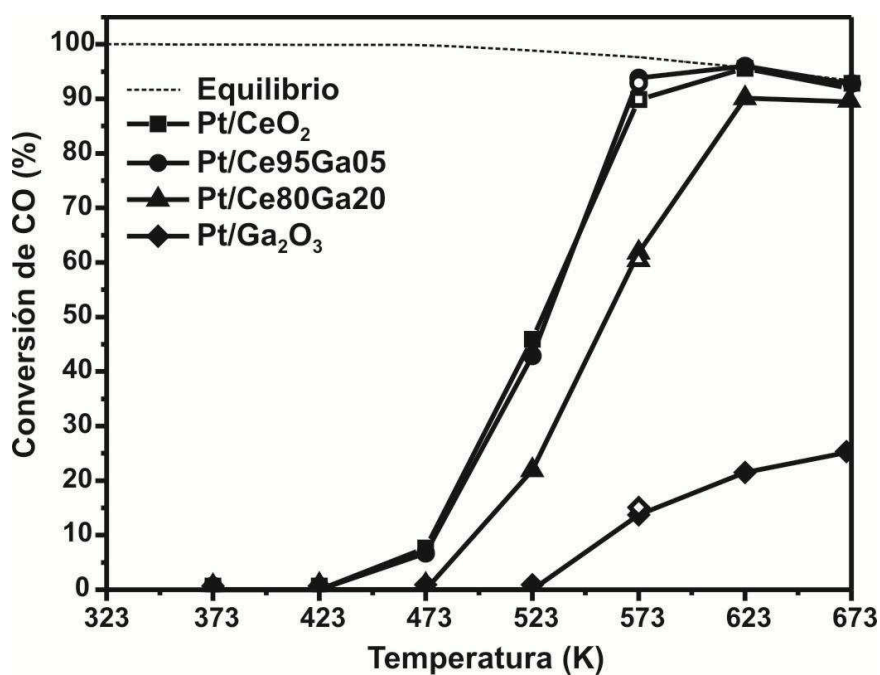
**Figura 4.11.** Evolución temporal de las señales de MS de CO y CO<sub>2</sub> durante la reacción de WGS empleando la mezcla M1 (1%CO +2% H<sub>2</sub>O) sobre los catalizadores de Pt soportado.



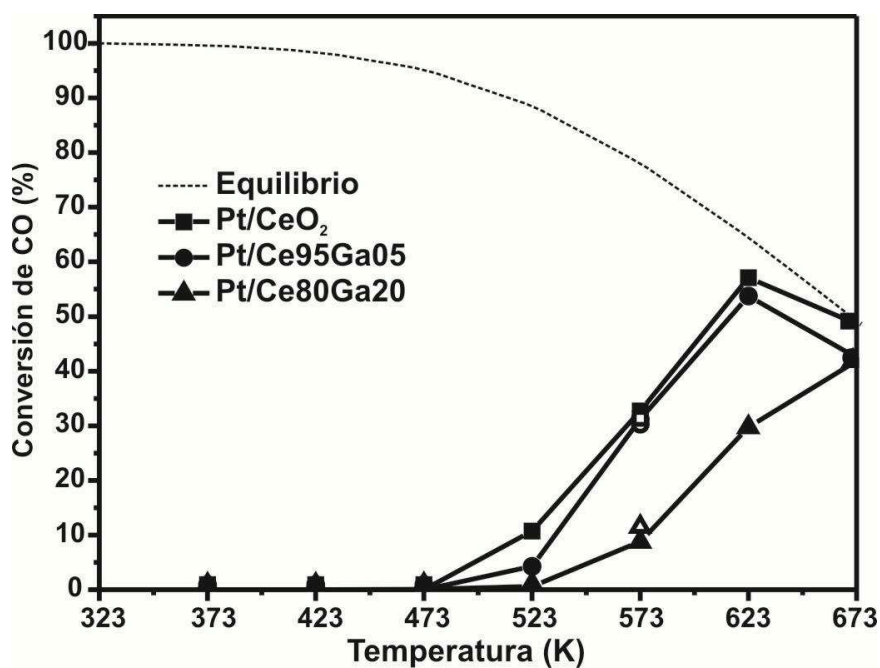
**Figura 4.12** Conversión de CO sobre los catalizadores de Pt soportado en función de la temperatura para la reacción de WGS empleando la mezcla M1 (1% CO + 2% H<sub>2</sub>O). Los símbolos vacíos representan la conversión tomada luego de enfriar la muestra bajo reacción desde 673 K hasta 573 K.

Los resultados de la conversión en función de la temperatura utilizando las mezclas M2 y M3 se presentan en las Figuras 4.13 y 4.14, respectivamente. La incorporación de productos de reacción, CO<sub>2</sub> (M2) y CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> (M3), en la alimentación produce una caída significativa de la actividad en todos los catalizadores de Pt estudiados más allá de la menor conversión esperada para el equilibrio (ver T<sub>50</sub> en la Tabla 4.3). Nuevamente podemos observar que sin importar la composición de la mezcla reaccionante, es decir, ya sea en presencia de solo los reactivos (M1) o reactivos y productos de la WGS (M2 y M3) la actividad del catalizador de Pt soportado sobre Ce80Ga20 es inferior a la del catalizador soportado sobre ceria pura.

De la comparación vis-a-vis de los valores de temperatura al 50% de conversión de CO presentados en la Tabla 4.3 para los catalizadores de Au y de Pt, podemos ver que los catalizadores de oro siempre resultaron más activos que sus equivalente de platino.



**Figura 4.13.** Conversión de CO sobre los catalizadores de Pt soportado en función de la temperatura para la reacción de WGS empleando la mezcla M2 (1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 5%CO<sub>2</sub>). Los símbolos vacíos representan la conversión tomada luego de enfriar la muestra bajo reacción desde 673 K hasta 573 K.



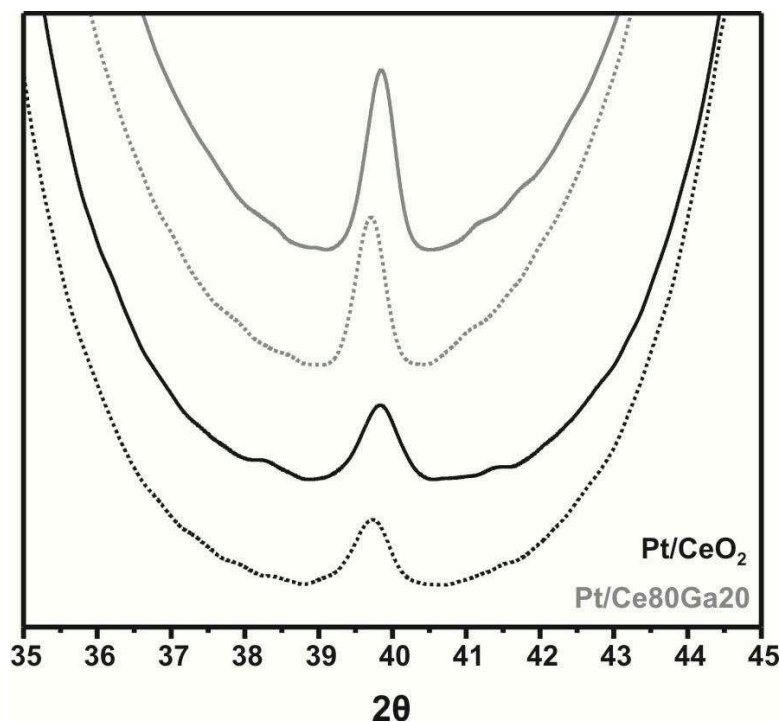
**Figura 4.14.** Conversión de CO sobre los catalizadores de Pt soportado en función de la temperatura para la reacción de WGS empleando la mezcla M3 (1% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 1%CO<sub>2</sub> + 7%H<sub>2</sub>). Los símbolos vacíos representan la conversión tomada luego de enfriar la muestra

El detalle de la evolución temporal de las señales de MS para CO y CO<sub>2</sub> mostrado en la Figura 4.11, pone en evidencia un pico de conversión inicial al cambiar la temperatura de reacción y una rápida estabilización. Nuevamente, como fuera destacado en el caso de los catalizadores de Au, este pico se atribuye a un leve sobrecalentamiento inicial de las muestras al modificarse la temperatura del lecho. Sin embargo, la estabilización de los catalizadores de Pt contrasta con lo observado sobre los de Au donde las señales se estabilizan lentamente durante el transcurso la reacción bajo condiciones isotérmicas indicando cierto grado de desactivación para este último grupo de catalizadores metálicos.

Más aún, los valores de conversión de CO logrados durante el enfriamiento de las diferentes muestras de Pt soportado a 573 K (ver Figuras 4.11-4.14) resultaron idénticos a los obtenidos a la misma temperatura durante el calentamiento, mientras que en el caso de los de Au siempre se observó desactivación (ver Figuras 4.6-4.9). En otras palabras, los catalizadores de Pt soportado siempre resultaron vis-a-vis más estables que los de Au.

Como se verá en el Capítulo siguiente, se realizaron medidas de WGS mediante XRD in situ. La Figura 4.15 muestra los patrones de difracción en la zona del Pt(111), pre- (líneas continuas) y post-reacción (líneas punteadas) para los catalizadores Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>. Se puede observar en ambos casos que la intensidad del pico centrado a alrededor de 39.8° no se ve significativamente modificada bajo condiciones de reacción. Esto sugiere que no existe sinterización detectable de las partículas de Pt, al menos las partículas detectadas pre- y pos-reacción parecen ser del mismo tamaño. Asimismo, la medida de dispersión metálica post-reacción M1 para la muestra Pt/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> estimada a partir de STEM-HAADF resultó idéntica a la de la muestra pre-reacción (Tabla 4.3), es decir las partículas de Pt no se sinterizaron durante la reacción. Estas observaciones pueden explicar la mejor estabilidad de estos catalizadores frente a los de oro para la reacción de WGS.

Un aspecto dable de mencionar en este punto, se relaciona a la posible formación de aleaciones Pt-Ga sobre estos catalizadores cada vez que el galio estuvo presente en la



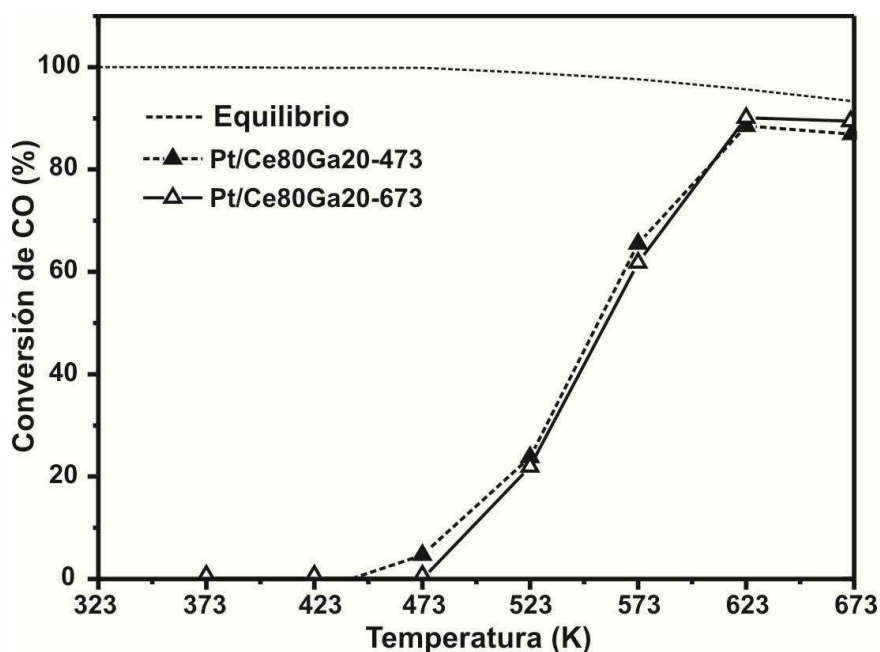
**Figura 4.15.** Pico de difracción del Pt para las muestra Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> pre-reacción (líneas continuas) y post-reacción (líneas punteadas) de WGS, obtenidas durante las medidas de XRD in situ, en la zona del Pt(111).

formulación del soporte, aleación que, eventualmente, podría tener un impacto sobre el desempeño de los mismos. En nuestro grupo de investigación se ha trabajado con el sistema paladio soportado en óxido de galio Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador para la síntesis selectiva de metanol a partir de dióxido de carbono. Mediante un análisis detallado de TEM cuasi in situ del catalizador fresco, reducido en H<sub>2</sub> y sin exponer al aire, se observó la formación de nanopartículas de Pd-Ga bimetálicas bajo atmósfera reductora por encima de los 523 K [32]. Adicionalmente, la reducción parcial y el encapsulamiento de partículas de platino por parte de óxido de galio han sido reportados en un catalizador de Pt/β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducido a 573 K [33]. Chao y colaboradores sugirieron, mediante estudios de EXAFS del borde K del Ga y el borde L<sub>III</sub> del Pt de la muestra Pt/Ga/H-beta zeolita, la formación de especies bimetálicas Ga-Pt luego de la reducción a 723 K [33].

Así, podría ocurrir que durante el tratamiento de activación de los catalizadores de Pt soportado en los óxidos mixtos de cerio-galio (5% H<sub>2</sub>, 673 K) se forme una aleación Pt-Ga que modifique la actividad hacia la reacción de WGS. Para testear esta hipótesis se

realizaron medidas de actividad adicionales empleando una muestra de platino soportado en Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> impregnada y secada, es decir, antes de ser calcinada y reducida. Esta muestra se sometió a tratamientos independientes de activación dentro del reactor de WGS: i) por un lado al procedimiento de activación estándar, es decir calcinación y reducción a 673 K, y ii) por otro lado a la calcinación seguida por una reducción suave a con 5% H<sub>2</sub>/He hasta 473 K. Según la información disponible, a 473 K no es posible reducir el galio hasta estado metálico para generar la aleación [34]. Seguidamente se evaluó la actividad hacia la reacción de WGS empleando la mezcla M1. En la Figura 4.16 se presentan las respectivas curvas de conversión en función de la temperatura, que como se observa fueron idéntica para ambos catalizadores reducidos a alta y baja temperatura.

Este resultado sugiere que no se ha formado una aleación Pt-Ga que pueda influir significativamente sobre la actividad catalítica. Más aún, los resultados de XRD in situ no mostraron en ningún caso picos de difracción que puedan corresponder a la formación de una aleación Pt-Ga (ver Capítulo 3).



**Figura 4.16.** Conversión de CO en función de la temperatura para la reacción de WGS empleando la mezcla M1 (1% CO + 2% H<sub>2</sub>O) sobre el catalizador Pt/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> pretratado con 5% H<sub>2</sub> a 673 K (Símbolos abiertos, línea continua) y para el precursor de Pt/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> seco, calcinado (5% O<sub>2</sub> a 723 K) y reducido in situ (5% H<sub>2</sub>) a 473 K (símbolos llenos, línea de trazos).

#### 4.4 Análisis e interpretación de los resultados

##### 4.4.1 Consideraciones sobre el protocolo de activación de los catalizadores de oro

Como se ha mencionado anteriormente, los catalizadores de Au fueron almacenados luego del secado, sin tratamiento posterior. Asimismo, en el Capítulo 3 se ha discutido el mecanismo de deposición del Au mediante el método de DPU investigado por Zanella et al., en el cual Au se deposita como un complejo de  $\text{Au}^{3+}$  [28]. Por lo tanto, tal como indican los resultados de oxidación de CO, es necesario pre-tratar los catalizadores de Au para descomponer el precursor del Au, y obtener las partículas de Au activas. Los resultados aquí presentados concuerdan con los informados por Del Río y colaboradores, quienes estudiaron el tratamiento de activación de un catalizador de  $\text{Au/Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$  encontrando que el catalizador fresco se activó bajo la mezcla de oxidación de CO (1%CO + 0.6% $\text{O}_2$ ) [35]. Por otro lado, mediante la aplicación de un tratamiento oxidativo, idéntico al aplicado en nuestros catalizadores (5% $\text{O}_2$ , 523K), mejoró notablemente la actividad de sus materiales. Como se enunciara en el Capítulo 3, por medio de XPS confirmaron la presencia de  $\text{Au}^{3+}$  en la muestra fresca, así como de especies de N y C, las cuales desaparecen luego del tratamiento bajo  $\text{O}_2$  a 523 K, mientras que el  $\text{Au}^{3+}$  se reduce a  $\text{Au}^0$ . Los autores sugieren que el precursor de Au soportado podría ser urea coordinada al  $\text{Au}^{3+}$ . Por otro lado, realizaron estudios mediante FTIR de la muestra fresca antes y después del ciclo de calentamiento y enfriamiento bajo la mezcla de reacción, los cuales mostraron que la naturaleza de la fase de Au se modifica sustancialmente. Luego de 15min de exposición a la mezcla reaccionante a temperatura ambiente no observaron adsorción de CO sobre las partículas de Au. Así, luego de los ciclos de calentamiento/enfriamiento bajo la mezcla de reacción, observaron la formación de una banda a  $2166\text{ cm}^{-1}$  y una de menor intensidad a  $2110\text{ cm}^{-1}$  asignadas al CO adsorbido a especies de Au catiónicas y metálicas, respectivamente. Por otra parte, los mismos autores reportaron que el tratamiento de activación con  $\text{H}_2$  a 473 K de su catalizador



Au/Ce<sub>0.62</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>2</sub>, deja restos carbonáceos sin eliminar que pueden inhibir la actividad del mismo hacia la oxidación de CO. [36]. Mientras que, el tratamiento de activación bajo O<sub>2</sub> a 523 K, solamente produce partículas de oro metálico como lo revelara la adsorción de CO por FTIR mediante la presencia de la señal a 2115 cm<sup>-1</sup>.

Lo anterior permite inferir que Los resultados aquí presentados corren parcialmente por esta misma vía ya que mediante FTIR in situ se mostró en el Capítulo 3 que el tratamiento oxidante a 523 K es suficiente para descomponer el precursor de Au. No obstante, cabe remarcar que la adsorción de CO a temperatura ambiente sobre los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub>, Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> y Au/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron que una parte importante del oro depositado permanece parcialmente oxidado luego del tratamiento de activación (Capítulo 3).

#### 4.4.2 Acerca de la reacción de oxidación de CO

Las medida de oxidación de CO sobre los catalizadores de Au, mostraron que todos los catalizadores estudiados fueron muy activos para la oxidación de CO, presentando actividad desde temperatura subambiente (230 K), y todos ellos presentaron una T<sub>50</sub> de alrededor de 298 K. Sin embargo, durante la rampa de enfriamiento, la actividad de los catalizadores que contienen galio fue siempre menor, denotando una desactivación del siguiente orden: Au/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >> Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> > Au/CeO<sub>2</sub>. Esta pérdida de actividad puede relacionarse directamente con la disminución de la dispersión de oro (ver Tabla 4.1) medida por TEM post-reacción, disminución que fue más pronunciada en los catalizadores que contienen galio. Esto indica que la presencia de galio tiene un efecto deletéreo sobre la estabilidad de las nanopartículas de Au ancladas al soporte y, por lo tanto, la pérdida de actividad puede atribuirse al sinterizado de los cristalitos de oro. La causa que ha favorecido la sinterización del Au probablemente se encuentre asociada a la presencia de la fase GaO(OH) observada en los patrones de XRD de los catalizadores cuyo soporte contiene galio (ver Capítulo 3). Esta fase indica que una parte del Ga se ha segregado del óxido mixto,

residiendo sobre la superficie de esos soportes, lo que podría provocar una disminución parcial en la interacción metal-soporte, o lo que es lo mismo, que algunas de las partículas de Au no se encuentren fuertemente ancladas al mismo.

Los catalizadores de Pt también se evaluaron para la oxidación de CO, presentando actividad por encima de temperatura ambiente, es decir, a temperaturas mucho más elevada que los catalizadores de Au. Asimismo, la actividad dependió fuertemente del soporte en el cual se impregnó el Pt: La  $T_{50}$  fue 370 K y 433 K para Pt/CeO<sub>2</sub> y Pt/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> respectivamente, mientras que el Pt/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no mostró conversión de CO en el rango de temperaturas estudiadas (298-473 K). Al comparar las actividades hacia la oxidación de CO de los catalizadores de oro versus los respectivos de platino, se observa una significativa diferencia a favor de los primeros. Se ha reportado en la literatura, que la elevada actividad de los catalizadores de Au para la reacción de oxidación de CO, incluso a temperatura subambiente, se debe a la capacidad de las nanopartículas para adsorber CO débilmente [1]. Bianchi y colaboradores midieron la energía de adsorción de las nanopartículas de Au y de Pt soportadas en TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente, utilizando espectroscopia IR [37-39]. Ellos siguieron la evolución de las áreas de las bandas de IR correspondientes al CO adsorbido sobre Au y Pt en función de la temperatura manteniendo la presión de CO constante, técnica denominada adsorción a temperatura programada (TPA). Esto les permitió obtener los cambios de cubrimiento ( $\theta$ ) de las especies de CO adsorbidas en función de la temperatura de adsorción ( $T_a$ ) en condiciones isobáricas. Las curvas de  $\theta = f(T_a)$  fueron utilizadas para calcular los calores de adsorción para cada especie. En el caso del catalizador Au/TiO<sub>2</sub> el calor de adsorción varió linealmente desde 74 a 47 kJ/mol para el CO adsorbido linealmente sobre Au<sup>0</sup> con cubrimientos entre 0 y 1 [37]. Por otro lado, en el catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el calor de adsorción para el CO adsorbido linealmente sobre Pt<sup>0</sup> fue de 206 kJ/mol para  $\theta = 0$  y de 115 kJ/mol para  $\theta = 1$  [38]. El calor de adsorción de CO también se estudió sobre Pt/ZrO<sub>2</sub> el cual varió entre 195 y 96 kJ/mol para cubrimientos entre 0 y 1 [39]. Esto indica que la energía de

adsorción de CO es prácticamente el doble sobre cristalitos de platino soportado respecto de oro. De hecho, el estudio de adsorción de CO sobre los catalizadores de Au y Pt mostró que, al evacuar las muestras a temperatura ambiente, el CO adsorbido sobre Au<sup>0</sup> desaparece, mientras que en los catalizadores de Pt la bandas de Pt-CO disminuye levemente (ver Capítulo 3, Figuras 3.14 y 3.18). Por lo tanto, una explicación de la diferencia observada en la actividad de la oxidación de CO en nuestros catalizadores de Au y Pt es considerar que las nanopartículas de Au soportadas son capaces de adsorber el CO más débilmente que las de Pt, siempre y cuando la etapa limitante de la velocidad reacción estuviera asociada a la oxidación del CO adsorbido sobre el sitio metálico para dar luego, por ejemplo, especies intermediarias del tipo (hidroxi)carbonatos. En línea con esta argumentación, se recuerda que los resultados de adsorción de CO a temperatura ambiente sobre nuestros catalizadores de Pt (ver Capítulo 3, Figuras 3.18-3.20) evidenciaron que el CO se adsorbe más fuertemente sobre aquellas muestras que contienen Ga (es decir, catalizadores menos activos que Pt sobre ceria pura), y que la cantidad de sitios de Pt capaces de adsorber CO es menor en esas mismas muestras. Este punto se retomará más adelante cuando se discutan los posibles mecanismos de reacción de WGS en los siguientes capítulos.

#### **4.4.3 Acerca de la reacción de WGS**

##### **4.4.3.1 Actividad y estabilidad**

Con el objetivo de comparar los resultados de WGS obtenidos aquí con aquellos reportados en la literatura, en la Tabla 4.4 se presentan datos de actividad expresados como velocidad de reacción para algunos catalizadores de Au y de Pt reportados en la bibliografía cuyas condiciones de medición fueron comparables a las empleadas en este trabajo de tesis. Así, Behm y colaboradores midieron la actividad de un catalizador de 2.6%Au/CeO<sub>2</sub> preparado por el método de DP con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, con un tamaño de partícula medio de 2 nm

(determinado por XRD) empleando una mezcla de 1%CO + 2%H<sub>2</sub>O a 453 K y encontraron que la velocidad de reacción fue de 887 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> [43]. Este valor es similar al de nuestro 1.8%Au/CeO<sub>2</sub> que a 473 K presento una velocidad de 880 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>. Haruta y colaboradores evaluaron un catalizador 3.4%Au/TiO<sub>2</sub> y un catalizador comercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bajo las mismas condiciones de reacción, empleando una mezcla de composición igual a M1 [42], obteniendo una velocidad de reacción a 373 K de 8 y 9.7 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, respectivamente. Tanto nuestro Au/CeO<sub>2</sub> como el Au/Ce80Ga20 presentan una velocidad superior a 373 K, de 90 y 23 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, respectivamente. Por otro lado, Tibeletti y colaboradores midieron la actividad para la WGS utilizando una mezcla completa conteniendo 2% CO + 2.5% CO<sub>2</sub> + 7.5% H<sub>2</sub>O + 8.1% H<sub>2</sub>) [41]. A 523 K, la velocidad fue de 48 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> y 80 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> para catalizadores de 2%Au/CeO<sub>2</sub> y 2%Pt/CeO<sub>2</sub> respectivamente. La velocidad de reacción para nuestros catalizadores de Au y Pt soportado sobre ceria medida empleado la mezcla M3 fue de 720 y 128 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, respectivamente (ver Tabla 4.3), es decir fueron superiores en ambos casos. Incluso nuestro catalizador Au/Ce80Ga20 presentó una velocidad superior al Au/CeO<sub>2</sub>

**Tabla 4.4.** Desempeño catalítico de los catalizadores de Au y Pt para la reacción de WGS reportados en la bibliografía.

Catalizador	Mezcla reaccionante	T (K)	Velocidad de reacción (cm <sup>3</sup> co g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Ref.
4.75% Au/CeO <sub>2</sub>	2% CO; 10.7% H <sub>2</sub> O	473	296	40
2% Au/CeO <sub>2</sub>	2% CO; 2.5% CO <sub>2</sub> ; 7.5% H <sub>2</sub> O; 8.1% H <sub>2</sub>	523	48	41
2% Au/CeZrO <sub>4</sub>		448	720	
2% Pt/CeO <sub>2</sub>		523	80	
4% Au/CeO <sub>2</sub>	1.3% CO; 0.5% CO <sub>2</sub> ; 3.1% H <sub>2</sub> O; 5.7% H <sub>2</sub>	473	569	14
2.8% Pt/CeO <sub>2</sub>		448	157	
3.4 % Au/TiO <sub>2</sub>	1%CO+2%H <sub>2</sub> O	373	8	42
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			9.7	
2.6%Au/CeO <sub>2</sub>	1%CO, 2%H <sub>2</sub> O	453	887	43
4.5%Au/CeO <sub>2</sub>	1%CO, 2%H <sub>2</sub> O	453	1306	43
	1%CO, 2%H <sub>2</sub> O, 1% CO <sub>2</sub>		689	
	1%CO, 5%H <sub>2</sub> O, 4.2% CO <sub>2</sub> , 19.6%H <sub>2</sub>		32	

medido por Tibeletti ( $242 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$ ), aunque las mezclas utilizadas no fueron exactamente iguales en ambos casos. Por otro lado, Haruta y colaboradores reportaron para un catalizador de 4%Au/CeO<sub>2</sub> obtenido mediante DP ( $d_p = 4.4 \text{ nm}$ , obtenida por XRD) utilizando una mezcla similar a M3, una velocidad de  $569 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$  a 473 K [14], similar al valor de  $449 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$  obtenido para nuestro catalizador de Au soportado sobre ceria a 473 K usando M3. Sin embargo, cabe destacar que nuestro catalizador contiene solamente 1.8 % de Au. Por lo tanto podemos concluir que los catalizadores preparados aquí presentan actividades para la reacción de WGS relativamente elevadas y comparables con las obtenidas en la literatura para los catalizadores de oro y platino, especialmente nuestro catalizador Au/CeO<sub>2</sub>.

Aunque no ha sido un objetivo primordial en esta tesis, es posible quizás extraer algunas conclusiones sobre la estabilidad de los catalizadores frente a la reacción de WGS a partir de la comparación de las curvas de light-off. Como se pudo apreciar en las medidas de actividad comparativas presentadas en las Figuras 4.9, el catalizador de oro soportado en ceria presenta cierto grado de desactivación bajo condiciones de reacción (M1). Asimismo, la medida de conversión luego de enfriar bajo reacción (M3) desde 623 K hasta 573 K (Figura 4.8), mostró que el catalizador menos afectado fue el de mayor contenido de galio, confirmando la mayor desactivación de los otros. Sin embargo, los valores de dispersión metálica pre- y post-reacción de WGS, calculados a partir de las medidas TEM sobre el catalizador Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>, mostraron una disminución considerable. Este último resultado en principio contradictorio, puede explicarse si asumimos que el crecimiento de las partículas metálicas está fuertemente influenciado por la presencia conjunta de H<sub>2</sub>O y la GaO(OH), lo que produciría una “desactivación” no completa casi instantánea al inicio de la exposición del catalizador a la mezcla reaccionante incluso a bajas temperatura. Así, la ausencia de agua en la reacción de oxidación de CO, es decir, la inexistencia de este efecto sinérgico entre el agua y el GaO(OH), permiten observar una desactivación más controlada que explica el orden de estabilidad encontrado para esta última reacción.

Como se enunciara anteriormente, en el caso de los catalizadores de Pt, a pesar de su menor actividad con respecto a los de oro, presentaron una destacable estabilidad mostrando actividades idénticas durante el enfriamiento a 573 K. Las medidas post-reacción de TEM y XRD in situ durante la WGS indican que las partículas de Pt no se sinterizan. Por consiguiente, es dable pensar que siendo el orden de reactividad para WGS: Pt/CeO<sub>2</sub> ~ Pt/Ce<sub>95</sub>Ga<sub>05</sub> > Pt/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>, el soporte juegue un rol importante en el mecanismo, ya que como se ha debatido en la literatura es una reacción “fuertemente bifuncional” [3,9,16,18,20,40].

#### 4.4.3.2. Efecto del metal: Au vs. Pt y del dopaje del soporte con Ga

Si recordamos, comparando vis-a-vis las diferentes condiciones empleadas, M1, M2 y M3, todos los catalizadores conteniendo oro fueron más activos que sus correspondientes congéneres de platino. Además, independientemente de la mezcla empleada para la evaluación de la reacción de WGS, la tendencia de actividad para los catalizadores de Au y Pt soportados fue CeO<sub>2</sub> ~ Ce<sub>95</sub>Ga<sub>05</sub> > Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> >> Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es decir, el efecto detrimental del galio se acentúa al aumentar el contenido de Ga.

Así, hay al menos dos factores que pueden ser contemplados para explicar las diferencias entre los catalizadores de Au y Pt, y la inclusión de galio en los soportes.

Por un lado, los resultados de XRD sobre los catalizadores de Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> y Au/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron picos correspondientes a la fase GaO(OH), lo cual significa que parte del Ga se ha segregado en los óxidos mixtos. Si bien esta fase no fue observada en el caso del catalizador soportado sobre Ce<sub>95</sub>Ga<sub>05</sub>, la presencia de la misma no puede ser descartada. Las medidas de IR y XRD in situ mostraron que durante el pre-tratamiento en atmósfera oxidante hasta 523 K, no es posible eliminar completamente esta fase, la que se insinúa como la responsable del efecto negativo sobre la actividad de los catalizadores de Au, es decir la sinterización metálica. Sin embargo, en los catalizadores de Pt, se comprobó que la

fase GaO(OH) no se ha formado ya que la misma está asociada al método de preparación de los catalizadores de Au (DPU). Aun así, la actividad del catalizador de Pt soportados sobre Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> fue menor respecto de la ceria pura. Esto último sugiere que no es suficiente recurrir a la argumentación de la formación de la fase GaO(OH) y que, evidentemente, el fenómeno es más complejo y otros factores deben ser analizados, por ejemplo, aquellos asociados a posibles etapas limitantes de la velocidad de reacción de WGS.

El otro aspecto a tener en cuenta en el caso de los catalizadores de Au es la naturaleza de los sitios activos en los cristalitos de Au. Existen numerosas propuestas en la literatura respecto de cuál/es es/son el/los sitio/s activo/s para la reacción de WGS sobre los catalizadores de Au, lo que depende incluso de las condiciones operativas. Entre ellos se encuentran las partículas de Au metálicas [44, 45], átomos de Au con bajo índice de coordinación [46], ubicados en las esquinas [47,48], o en el perímetro de la partícula metálica, o en la interface metal/soporte [41]. Si bien se ha propuesto que las partículas de Au cargadas positivamente podrían ser los sitios activos para la reacción de WGS, esta opción hoy en día goza de menos consenso [49]. Las medidas de adsorción de CO sobre los catalizadores de Au realizadas mediante espectroscopia IR, expusieron la presencia de una elevada cantidad de sitios catiónicos de Au, sin embargo, el área integrada de la señal de CO-Au<sup>δ+</sup> fue prácticamente idéntica para el Au/CeO<sub>2</sub> y AuCe<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>. Por otro lado, el área integrada del CO adsorbido sobre el Au<sup>0</sup> fue un 25% superior en el caso del Au/CeO<sub>2</sub>. Por lo tanto, si el Au metálico fuera el sitio activo para la adsorción de CO en el mecanismo de reacción para la WGS, la menor cantidad de estos sitios podría contribuir a la menor actividad para el catalizador de Au soportado sobre Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> si y solo si dicho sitio fuera parte directa de la etapa limitante de la reacción. Este punto se retomará en los estudios DRIFT in-operando reportados en el Capítulo 6.

Por último, como ya ha sido enunciado previamente, el rol del soporte en la actividad de WGS ha sido ampliamente mencionado en la bibliografía. Es así que soportes

con mejores propiedades redox y con menor (y/o más débil) formación de carbonatos se postulan como más activos para la reacción de WGS [2]. Como se demostró en el Capítulo 3, la reducibilidad de los catalizadores de Au y de Pt soportados sobre ceria fue notoriamente mejorada con el agregado de Ga. Más aún, reportes previos de soportes de cerio dopados con galio en un amplio rango de composiciones (5-50% Ga p/p) mostraron una fuerte inhibición en la cantidad y estabilidad de carbonatos formados [50]. A pesar de las mejoras introducidas en nuestros soportes, las actividades fueron menores tanto para la oxidación de CO como para la reacción de WGS con el aumento del contenido de galio ya sea usando oro como platino como fase metálica dispersa. Esto sugiere que una mejora en la reducibilidad del soporte no es suficiente para acrecentar la actividad de los catalizadores de metales soportados tanto para la oxidación de CO como para la WGS. Es necesario, entonces, recurrir al estudio de diferentes factores que permitan explicar estas diferencias en el desempeño catalítico originadas por la incorporación de galio a la ceria.

#### 4.5 Conclusiones

Se analizó la influencia de la atmósfera de pretratamiento de los catalizadores de Au sobre la actividad en reacción de oxidación de CO. El mejor resultado se obtuvo calcinando los materiales en 5% O<sub>2</sub> a 523 K.

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/CeO<sub>2</sub> > Au/Ce<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> >> Au/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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, probablemente por la formación de GaO(OH) originada 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 la actividad mostró cierta dependencia del tipo de soporte, siendo menor para el catalizador Pt/Ce80Ga20.

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.

El orden de actividad de los catalizadores para la reacción de WGS, independientemente de las condiciones de reacción para los catalizadores de Au y Pt soportados fue:  $M/CeO_2 \sim M/Ce95Ga05 > M/Ce80Ga20 \gg M/Ga_2O_3$ , (M = Au o Pt)

A pesar de las mejoras logradas en cuanto al aumento de la reducibilidad del soporte y la menor adsorción de CO<sub>2</sub> por medio del dopaje de óxido de cerio con galio, los catalizadores de Au y Pt preparados sobre óxidos mixtos poseen una menor actividad catalítica hacia las reacciones de oxidación de CO y WGS.

En los capítulos siguientes se realizarán estudios asociados distintas etapas que pueden estar involucradas el mecanismo de la WGS sobre estos catalizadores, así como estudios in situ de la reacción de WGS empleando distintas técnicas, con el objetivo de dilucidar estas diferentes de actividades.

#### 4.6. Referencias

1. G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, Catalysis by Gold (Catalytic Science Series, Vol. 6, World Scientific Publishing, London, 2006).
2. R. Burch, Phys. Chem. Chem. Phys., 8 (2006) 5483-5500.
3. Haruta, M., Gold Bull., 37 (2004) 27-36.
4. M. Haruta, T Kobayashi, H Sano, N.Yamada, Chem. Lett., (1987) 405-408.
5. M. Haruta, N.Yamada, T Kobayashi, S. Ijima, J. Catal., 115 (1989) 301-309.
6. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. Genet, B. Deimon, J. Catal.,

- 144 (1993) 175-192.
7. M. Haruta, *Catal. Today*, 36 (1997) 153-166.
  8. G.J. Hutchings, *Gold Bull.*, 29 (1996) 123-130.
  9. D. C. Grenoble, M. M. Estadt, 67 (1981) 90-102.
  10. D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, *J. Catal.*, 158 (1996) 354-355.
  11. D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today*, 72 (2002) 51-57.
  12. F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, V. Iadakiev, *Catal. Today*, 75 (2002) 169-175.
  13. A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Catal. Commun.*, 4 (2003) 215-221.
  14. H. Sakurai, T. Akita, S. Tsubota, M. Kiuchi, M. Haruta, *Appl. Catal. A Gen.*, 291 (2005) 179-187.
  15. P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, D. I. Kondarides, *Chem. Eng. J.*, 134 (1-2) (2007) 16-22.
  16. A. Goguet, F.C. Meunier, J.P Breen, R. Burch, M. I. Petch, A. F. Ghenciu, *J. Catal.*, 226 (2004) 382-396.
  17. G. Germani, Y. Schuurman, *AICh.E. J.*, 52(5) (2006) 1806-1813.
  18. P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, *J. Catal.*, 225 (2004) 327-336.
  19. O. Thinon, F. Diehl, P. Avenier, Y. Schuurman, *Catal. Today*, 137 (2008) 29-35.
  20. P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, *Catal. Today*, 112 (2006) 49-52.
  21. A. M. Duarte de Farias, D. Nguyen-Thanh, M. A. Fraga, *Appl. Catal. B Env.*, 93 (2010) 250-258.
  22. I. D. González, R. M. Navarro, M. C. A. Galvan, F. Rosa, J. L. G. Fierro, *Catal. Commun.*, 9(8) (2008) 1759-1765.
  23. . A. Rodríguez, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Pérez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 1329-1332.

24. G. R. Bamwenda, S.Tsubota, T.Nakamura, M. Haruta, *Catal. Lett.*, 44 (1997) 83-87.
25. M. Boaro, M. Vicario., J. Llorca C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Appl. Catal. B Env.*, 82 (2009) 272-282.
26. J.B.Park, J. Graciani, J. Evans, D. Stacchiola, S. D. Senanayake, L. Barrio, P. Liu, J.F. Sanz, J. Hrbek, J.A. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 356–363.
27. J. A. Francesconi, M. C. Mussati, P. A. Aguirre, *J. Power Sources* 173 (2007) 467–477.
28. R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A Gen.*, 291 (2005) 62–72.
29. R. Zanella. S. Giorgio, C. Shin, C. R. Henry, C. Louis, *J. Catal.*, 222 (2004) 357-367.
30. S. E. Collins, J. M. Cies, E. del Río, M. López-Haro, S. Trasobares, J. J. Calvino, J. M. Pintado, S. Bernal; *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 14371-14379.
31. Catalizador de referencia provisto por World Gold Council, Lote: Au-T102 #02-6.
32. S. E. Collins , J. J. Delgado, C. Mira, J. J. Calvino, S. Bernal, D. L. Chiavassa, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi, *J. Catal.*, 292 (2012) 90–98.
33. K. J. Chao, A. C. Wei, H. C. Wu, J. F. Lee, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 35–36 (2000) 413–424.
34. A. Haghofer, K. Föttinger , F. Girgsdies, D. Teschner, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, G. Rupprechter, *J. Catal.*, 286 (2012) 13–21.
35. E. del Río, G. Blanco, S. Collins, M. López Haro, X. Chen, J. J. Delgado, J. J. Calvino, S. Bernal, *Top. Catal.*, 54 (2011) 931–940.
36. E. del Rio, Catalizadores de Oro Soportado sobre Óxidos Mixtos de tipo Ce-Zr. Influencia de las Condiciones de Pretratamiento sobre su Actividad en la Oxidación de CO, Tesis doctoral, Universidad de Cádiz, 2010.
37. S. Derrouiche, P. Gravejat, D. Bianchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 13010-13015.
38. A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, *Langmuir*, 17 (2001) 5496-5502.
39. O. Dulaurent, D. Bianchi, *Appl. Catal. A Gen.*, 207 (2001) 211–219.
40. Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catal. Lett.*, 77 (2001) 87-95.

- 
41. D. Tibiletti, A. Amieiro-Fonseca, R. Burch, Y. Chen, J. M. Fisher, A. Goguet, C. Hardacre, P. Hu, D. Thompsett, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 22553-22559.
  42. H. Sakurai, A. Ueda, T. Kobayashi, M. Haruta, *Chem. Commun.*, (1997) 271–272.
  43. R. Leppelt, B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, R.J. Behm, *J. Catal.*, 244 (2006) 137–152.
  44. J. A. Rodríguez, X. Wang, P. Liu, W. Wen, J. C. Hanson, J. Hrbek, M. Perez, J. Evans, *Top. Catal.*, 44(1–2) (2007) 73-81.
  45. A. Karpenko, R. Leppelt, J. Cai, V. Plzakb, A. Chuvilin, U. Kaiser, R.J. Behm, *J. Catal.*, 250 (2007) 139–150.
  46. T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, B. Hvrolbek, H. Falsig, C. H. Christensen, T. Bligaard, J. K. Norskov, *Top. Catal.*, 44(1–2) (2007) 15-26.
  47. M. Shekhar, J. Wang, W. Lee, W. Williams, S. Min Kim, E. A. Stach, J. T. Miller, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 4700 -4708.
  48. J. Wang, V. F. Kispersky, W. N. Delgass, Fabio H. Ribeiro, *J. Catal.*, 289 (2012) 171-178.
  49. Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science*, 301 (2003) 935-938.
  50. G. Finos, S. Collins, G. Blanco, E. del Rio, J. M. Cies, S. Bernal, A. Bonivardi, *Catal. Today*, 180 (2012) 9.