UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA
Y MATERIALES

ESTUDIO DE CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADOS MEDIANTE ADSORCIÓN ELECTROSTÁTICA SELECTIVA EN ÓXIDOS COMPUESTOS PARA LA OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO

TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA, MENCIÓN INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

CARLOS ANDRÉS NAVAS CÁRDENAS

PROFESOR GUÍA:
FRANCISCO GRACIA CAROCA

PROFESOR CO-GUÍA:
EDUARDO E. WOLF

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

PAULO ARAYA FIGUEROA

RAÚL QUIJADA ABARCA

ROMEL JIMENEZ CONCEPCIÓN

SANTIAGO DE CHILE
2019

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, MENCIÓN INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA
POR: CARLOS ANDRÉS NAVAS CÁRDENAS
FECHA: JULIO 2019
PROF. GUÍA: FRANCISCO GRACIA CAROCA

RESUMEN

En este trabajo se estudió la actividad catalítica, selectividad y estabilidad de catalizadores de Pt, preparados mediante el método de adsorción electrostática, durante la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de H_2 (PROX). La primera etapa del trabajo consideró la optimización del método de síntesis y del proceso de pretratamiento, para obtener catalizadores con alta dispersión y estabilidad estructural. Una vez sintetizados los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ (M = Fe o Co), se procedió al estudio del efecto del pH de síntesis (3.0 - 9.0) y de la temperatura de calcinación (200 – 300 °C) de estos materiales, con respecto a su actividad en la reacción PROX.

Para llevar a cabo la síntesis por adsorción electrostática, se utilizó como soporte base TiO_2, y como co-soporte, se estudiaron dos óxidos metálicos, cuyos puntos de carga cero (PZC) son lo suficientemente distintos al de TiO_2 para que el Pt se pueda depositar selectivamente sobre cada uno de ellos. Específicamente, se sintetizaron soportes conformados por CoO_x/TiO_2 y FeO_x/TiO_2. En relación con la impregnación de Pt, se analizó la naturaleza de la sal precursora y se determinaron las condiciones óptimas de síntesis a través de mediciones de adsorción del metal en el soporte a distintos valores de pH. Finalmente, se optimizaron las condiciones de pretratamiento con el objetivo de obtener catalizadores de alta actividad catalítica, selectividad y estabilidad para la reacción PROX. De acuerdo a los ensayos catalíticos, se confirmó que la presencia del co-soporte MO_x genera un efecto promotor en los catalizadores Pt/TiO_2, incrementando los valores de X_{CO}, S_{CO2} y TOF; diminuyendo los valores de E_{ap} de 97 (Pt/TiO_2) a 43 ($Pt/FeO_x/TiO_2$) y 30 kJ/mol ($Pt/CoO_x/TiO_2$) y favoreciendo la estabilidad de estos materiales por más de 50 h de uso continuo. Además, se observó que los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ y $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a pH 6.0 presentaron una mayor actividad que los preparados a pHs de 3.0 y 4.0, respectivamente. Esto ha sido relacionado con la mayor concentración de sitios interfaciales $(Pt\text{-}MO_x)_i$, obtenida por XPS y TPR, que es generada por una mayor adsorción electrostática selectiva de Pt sobre el co-soporte MO_x, a valores de pH comprendidos entre los PZC de los componentes del soporte.

El cumplimiento del objetivo planteado en esta tesis permitió optimizar el método de síntesis de catalizadores por adsorción electrostática y las etapas activación, con el fin de tener un mayor aprovechamiento del metal noble y alcanzar altos rendimientos en la reacción PROX. Estos estudios permitirán extender el uso de este método de síntesis para otros catalizadores y distintos tipos de reacciones, en las que sea necesario generar diferentes grados de interacción metal-soporte que favorezcan la actividad catalítica de este tipo de materiales.

… Dedicado a Dios, a mis padres y a mis abuelitos que siempre cuidaron de mi.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por haberme permitido comenzar con esta meta que me propuse hace tanto tiempo atrás, por darme la fortaleza, sabiduría y perseverancia para seguir avanzando paso a paso en en este largo camino de estudios.

Quiero agradecer a mis padres Inés y Carlos, por todo su apoyo incondicional, por siempre estar pendientes de mí a la distancia, por darme su amor, su comprensión y sus consejos día a día. ¡Les quiero mucho y les agradeceré eternamente por todo lo que me han dado y han hecho por mi!

No puedo dejar de agradecer a una persona que ha estado conmigo apoyándome y brindándome su amor y comprensión durante todo este tiempo, por preocuparse tanto de mí como lo ha hecho y por dejar todo atrás únicamente por hacerme feliz. Gracias Jeniffer por tu amor, compañía y paciencia.

Gracias a toda mi familia por estar pendiente de mí a pesar de la distancia. Gracias a cada uno de mis tí@s y prim@s, especialmente gracias Gisse y Eli por recibirme desde el primer día que llegué a Chile y por hacerme sentir como en casa. ¡Gracias por toda su ayuda y apoyo durante estos años!

Agradezco a mis directores de Tesis, Francisco Gracia y Eduardo Wolf, que, además de ser unos excelentes profesores, han sido unas excelentes personas conmigo. Muchísimas gracias Profe Francisco y Profe Eduardo por creer en mí y recibirme en sus laboratorios, por su apoyo, tiempo y dedicación en mi formación.

Del mismo modo quisiera agradecer a los miembros de la comisión evaluadora: Profesores Paulo Araya, Raúl Quijada y Romel Jiménez, por sus acertados consejos y observaciones en cada una de las instancias del doctorado.

Agradezco a mi grupo de Laboratorio, especialmente a Pancho Díaz por toda su ayuda, amistad y preocupación dentro y fuera de la universidad, y a Don Sergio por sus conversaciones, consejos y tantos momentos de risa dentro del lab. De igual manera, quiero agradecer a Adriana, Maibe e Isaac por su buena disposición, por tantas conversaciones acerca la vida y por sus buenos consejos. Gracias por haberme hecho crecer tanto en lo personal como en lo profesional.

Gracias a mis amigos César, Oscar, Diego, Luis, Herman, José y Jorge por todo su apoyo durante este tiempo y por haber compartido tantos momentos llenos de alegría. Thanks to the people who supported me during this stage of my life specially to Vardan (ND) and Alessandro, Lucia e Nina (UNISS). Thanks my friend! Grazie mille ragazzi!

Además, quiero agradecer a la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica del Gobierno de Chile (CONICYT) por el financiamiento de mis estudios a través de la Beca de Doctorado Nacional, Folio 21150520. Asimismo, agradezco al Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la FCFM de la Universidad de Chile por la oportunidad de y el apoyo brindado durante todo el programa de doctorado.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN ..... **i**

1. INTRODUCCIÓN **1**

1.1 Antecedentes 1
1.1.1 Antecedentes generales 1
1.1.2 Oxidación Preferencial de Monóxido de Carbono en presencia de Hidrógeno (*CO Preferential Oxidation, PROX*) 2
1.1.3 Método de adsorción electrostática para la síntesis de catalizadores 5
1.1.4 Etapas de Pretratamiento de catalizadores soportados 10
1.1.4.1 Secado 11
1.1.4.2 Calcinación 11
1.1.4.3 Reducción 12

1.2 Hipótesis y objetivos 13
1.2.1 Hipótesis 13
1.2.2 Objetivos 13
1.2.2.1 Objetivo General 13
1.2.2.2 Objetivos Específicos 13

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y DE ANÁLISIS **14**

2.1 Síntesis y caracterización de los soportes 14
2.2.1 Superficie Específica BET 14
2.2.2 Difracción de Rayos X (DRX) 14
2.2.3 Determinación del PZC 15

2.2 Síntesis y caracterización de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ por Adsorción Electrostática 16
2.2.1 Reducción a Temperatura Programada (TPR) 17
2.2.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) 18
2.2.3 Espectroscopía Infrarroja de Reflactancia Difusa por Transformada de Fourier (DRIFTS) 18
2.2.4 Dispersión de Pt 19
2.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) 20

2.3 Actividad y estabilidad de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ para la reacción PROX 21
2.3.1 Sistema de reacción 21
2.3.2 Procedimiento experimental 22
2.3.3 Criterios de limitación difusional 22
2.3.4 Tratamiento de resultados 24

3. EFECTO DE LA CARGA ELECTROSTÁTICA DE MO_x EN LOS SOPORTES MO_x/TiO_2 27

3.1 Caracterización de los soportes TiO_2, FeO_x/TiO_2 y CoO_x/TiO_2 27
3.1.1 Área superficial y PZC 27
3.1.2 Punto de carga cero (PZC) 28
3.1.3 Difracción de Rayos X (DRX) 29

3.2 Efecto del pH en la adsorción del precursor de Pt en TiO_2, FeO_x/TiO_2 y CoO_x/TiO_2 33

3.3 Conclusiones 36

4. EFECTO DEL pH DE SÍNTESIS EN EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE $Pt/MO_x/TiO_2$ EN LA REACCIÓN PROX 37

4.1 Actividad catalítica global 37
4.1.1 Catalizadores Pt/TiO_2 38
4.1.2 Catalizadores Pt/CoO_xTiO_2 39
4.1.3 Catalizadores Pt/FeO_xTiO_2 42

4.2 Ensayos para descartar limitaciones difusionales 45
4.2.1 Criterio de limitación difusional externa 45
4.2.2 Criterio de limitación difusional interna 46
4.2.3 Test de Koros-Nowak 47

4.3 Análisis de la actividad catalítica intrínseca de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ en la reacción PROX 48
4.3.1 Catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ 49
4.3.2 Catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ 52

4.4 Conclusiones 55

5. EFECTO DE LA PRESENCIA DE SITIOS INTERFACIALES $(Pt\text{-}MO_x)_i$ EN LOS CATALIZADORES $Pt/MO_x/TiO_2$ EN LA REACCIÓN PROX 56

5.1 Catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ 56
5.1.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ 56
5.1.1.1 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) 57
5.1.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR) 60
5.1.1.3 Espectroscopía infrarroja (DRIFTS) 63
5.1.1.4 Determinación de la dispersión de Pt (Quimisorción de CO) 67
5.1.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) 68
5.1.2 Actividad catalítica en la reacción PROX 73
5.1.2.1 Actividad catalítica global 73
5.1.2.2 Actividad catalítica intrínseca 77
5.1.2.3 Estabilidad 81

5.2 Catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ 83
5.2.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ 84
5.2.1.1 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) 84
5.2.1.2 Reducción a Temperatura Programada (TPR) 88
5.2.1.3 Espectroscopía infrarroja (DRIFTS) 92
5.2.1.4 Quimisorción de CO 95
5.2.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) 96
5.2.2 Actividad catalítica en la reacción PROX 100
5.2.2.1 Actividad catalítica global 100
5.2.2.2 Actividad catalítica intrínseca 103
5.2.2.3 Estabilidad 107
5.3 Conclusiones 109

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 111
6.1 Conclusiones 111
6.2 Recomendaciones 112

BIBLIOGRAFÍA 114

ANEXOS 126
ANEXO A: Cálculo de la Energía de Activación y del factor pre-exponencial 126
ANEXO B: Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX 128
ANEXO C: Actividad catalítica de los soportes FeO_x/TiO_2, CoO_x/TiO_2 y TiO_2. 133
ANEXO D: Determinación del consumo de H_2 a partir de los perfiles de TPR 134
ANEXO E: Mecanismo de Reacción PROX 136
ANEXO F: Publicaciones y Congresos 140

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura **Página**

Figura 1.1 Esquema de catalizadores soportados con distintas dispersiones.....2

Figura 1.2 Mecanismo: (a) Langmuir-Hinshelwood no competitivo; y, (b) Mars-van Krevelen para la reacción PROX en catalizadores de metales del grupo Pt.....4

Figura 1.3 Carga de la superficie del soporte en función del pH del medio.....5

Figura 1.4 Adsorción electrostática a distintos valores de pH.....6

Figura 1.5 Representación esquemática del modelo de la doble capa eléctrica.....6

Figura 1.6 Curvas de potencial Zeta y de la carga de la superficie de un sólido en función del pH del medio electrolítico.....7

Figura 1.7 Etapas de la síntesis de Pt/SiO_2 por adsorción electrostática: (a) Determinación del PZC; (b) Elección de la sal precursora de Pt, (c) Adsorción de Pt en función del pH.....9

Figura 1.8 Esquema de la síntesis del catalizador $Pt/Co_3O_4/SiO_2$ por SEA.....9

Figura 1.9 Esquema de los catalizadores (a) $Pt/Co_3O_4/SiO_2$ sintetizado por SEA y (b) Pt/SiO_2 sintetizado por impregnación.....10

Figura 2.1 Principio de funcionamiento de la medición de Potencial de Flujo.....16

Figura 2.2 Esquema del sistema de la unidad de reacción.....21

Figura 2.3 Criterio experimental para evaluar el efecto del transporte interfacial.....23

Figura 2.4 Criterio experimental para evaluar la limitación difusional interna o intrapartícula.....23

Figura 2.5 Criterio de Koros y Nowak para evaluar limitaciones difusionales.....24

Figura 3.1 Efecto de la concentración de Fe y Co sobre el PZC de los soportes FeO_x/TiO_2 y CoO_x/TiO_2 calcinados a 400 °C.....29

Figura 3.2 DRX de las muestras de TiO_2 (P25) antes y después de la calcinación a 400 y 600 °C.....30

Figura 3.3 DRX de las muestras de CoO_x/TiO_2 y FeO_x/TiO_2 calcinadas a 400 °C y 600 °C.....31

Figura 3.4 Densidad superficial de Pt en función del pH del sistema (SL= 500 $m^2 \cdot L^{-1}$) para a) PTA sobre TiO_2, b) CPA sobre TiO_2.....33

Figura 3.5 Densidad superficial de Pt en función del pH de síntesis (SL= 500 $m^2 \cdot L^{1}$, precursor: CPA) para a) FeO_x/TiO_2, b) CoO_x/TiO_2 c) Fe_2O_3, d) Co_3O_4 y e) TiO_2.....35

Figura 4.1 Conversión de CO y Selectividad hacia CO_2 en función de la temperatura para el catalizador Pt/TiO_2 calcinado a 200 °C (pH = 3.0)……38
Figura 4.2 Conversión de CO en función de la temperatura para catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados por SEA a diferente pH de síntesis (pH = 3.0 − 8.0)…39
Figura 4.3 Selectividad hacia CO_2 en función de la temperatura para catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados por SEA a diferente pH de síntesis (pH = 3.0 − 8.0)……41
Figura 4.4 Conversión de CO en función de la temperatura para catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados por SEA a diferente pH de síntesis……...42
Figura 4.5 Selectividad hacia CO_2 en función de la temperatura para catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados por SEA a diferente pH de síntesis……...……..44
Figura 4.6 Criterio de difusión externa de $Pt/CoO_x/TiO_2$ en la reacción PROX a 125 °C……45
Figura 4.7 Criterio de limitación difusional interna a 125 °C……46
Figura 4.8 Criterio de Koros y Nowak para el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$……47
Figura 4.9 Gráficos de Arrhenius para el TOF en la reacción PROX para catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a diferentes valores de pH……...50
Figura 4.10 Gráficos de Arrhenius para el TOF en la reacción PROX para catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a diferentes valores de pH……53

Figura 5.1 Espectro XPS del elemento Pt 4f en los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a valores de pH de 4.0 y 6.0, calcinados previamente a 200 y 300 °C……57
Figura 5.2 Espectro XPS del elemento Fe 2p en los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a valores de pH de 4.0 y 6.0, calcinados previamente a 200 y 300 °C……..58
Figura 5.3 Perfiles de TPR de a) los soportes y catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a valores de pH de 4.0 y 6.0, calcinados previamente a 200 y 300 °C; y, b) los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ en la zona de reducción de baja temperatura (25 – 200 °C)……..61
Figura 5.4 Espectros DRIFTS "*operando*" en condiciones de reacción PROX para los catalizadores Pt/TiO_2, calcinados a 200 y 300 °C, y posteriormente reducidos a 100 °C……64
Figura 5.5 Espectros DRIFTS "*operando*" en condiciones de reacción PROX para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a pHs de 4.0 y 6.0, calcinados previamente a 200 y 300 °C y reducidos a 100 °C……..……65
Figura 5.6 Banda de CO lineal obtenida en los espectros DRIFTS "*operando*" para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a pHs de 4.0 y 6.0, previamente calcinados a 200 o 300 °C, y reducidos a 100 °C……66
Figura 5.7 Imágenes TEM de los catalizadores Pt/TiO_2 sintetizados a un pH de 3.0 y calcinados a a) 200 °C y b) 300 °C y reducidos a 100 °C……68

Figura 5.8 Imágenes TEM de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a: a) pH: 4.0, T_{Calc}: 200°C; b) pH: 4.0, T_{Calc}: 300 °C; c) pH: 6.0, T_{Calc}: 200 °C; y d) pH: 6.0, T_{Calc}: 300 °C……69

Figura 5.9 Imagen TEM y análisis EDX de superficies de Pt soportado (zona 1) y zonas libres de Pt (zona 2) del catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 4.0, $T_{Calc.}$: 300 °C y $T_{Red.}$: 100 °C….……..70

Figura 5.10 Distribución de Pt en el soporte FeO_x/TiO_2 de los catalizadores preparados a pH de 4.0 y 6.0..……..72

Figura 5.11 Conversión de CO en función de la temperatura para catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a diferentes valores de pH (pH = 4.0 y 6.0) y distintas temperaturas de calcinación (200 °C y 300 °C)……...74

Figura 5.12 Selectividad de O_2 hacia la formación de CO_2 en función de la temperatura para catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a diferentes valores de pH de síntesis (pH = 4.0 y 6.0) y distintas temperaturas de calcinación (200 °C y 300 °C)……...74

Figura 5.13 Valores de a) X_{CO} y S_{CO2} y b) r_{CO} y r_{H2} obtenidos con el modelo continuo simplificado para la reacción PROX a través del acoplamiento de CO con OH para la formación de CO_2……....75

Figura 5.14 Gráficos de Arrhenius de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a diferentes valores de pH de síntesis (pH = 4.0 y 6.0) y distintas temperaturas de calcinación (200 °C y 300 °C), utilizados en la reacción PROX……...77

Figura 5.15 E_{ap} y TOF en función de la concentración de sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ obtenidos por a) XPS y b) TPR……..80

Figura 5.16 Formación de los sitios interfaciales $(Pt\text{-}TiO_x)_i$ y $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ en los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados por SEA a diferentes valores de pH..……...81

Figura 5.17 Gráfico de estabilidad en la reacción PROX para el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizado a un pH de 6.0, calcinado a 200 °C y reducido a 100 °C…….....…82

Figura 5.18 Gráfico de ciclabilidad en la reacción PROX para el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizado a un pH de 4.0, calcinado a 300 °C y reducido a 100 °C….....…83

Figura 5.19 Espectro XPS del elemento Pt 4f en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a valores de pH de 3.0 y 6.0, previamente calcinados a 200 y 300 °C y reducidos a 100 °C……85

Figura 5.20 Espectros XPS Co 2p en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a valores de pH de 3.0 y 6.0, previamente calcinados a 200 y 300 °C y reducidos a 100 °C…….……87

Figura 5.21 Perfiles de TPR de a) los soportes y catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a valores de pH de 3.0 y 6.0, previamente calcinados a 200 y 300 °C; y, b) los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ en la zona de reducción de baja temperatura (BT = 25 – 225 °C)……..……89

Figura 5.22 Espectros DRIFTS "*operando*" en condiciones de reacción PROX de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a pHs de 3.0 y 6.0, calcinados a 200 – 300 °C y reducidos a 100 °C……..……..93

Figura 5.23 Número de onda de la banda de CO lineal de los espectros DRIFTS en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a pHs de 3.0 y 6.0, calcinados a 200 – 300 °C y reducidos a 100 °C……..……94

Figura 5.24 Imágenes TEM de los catalizadores Pt/TiO_2 calcinados a: a) 200 °C y b) 300 °C, y de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a: c) pH: 3.0, T_{Calc}: 200 °C; d) pH: 3.0, T_{Calc}: 300 °C; e) pH: 6.0, T_{Calc}: 200 °C; y f) pH: 6.0, T_{Calc}: 300 °C……..……....97

Figura 5.25 Imagen TEM y análisis EDX de superficies de Pt soportado (zona 1) y zonas libres de Pt (zona 2) del catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 3.0, calcinado a 300 °C y reducido "*ex situ"* a 100 °C..……98

Figura 5.26 Distribución de Pt en el soporte CoO_x/TiO_2 de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a pH de 3.0 y 6.0, calcinados (200 – 300 °C) y reducidos a 100 °C…….99

Figura 5.27 Representación de los sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$……100

Figura 5.28 X_{CO} en función de la temperatura para catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a diferentes valores de pH (pH = 3.0 y 6.0) y distintas temperaturas de calcinación (200 °C y 300 °C)……..101

Figura 5.29 Selectividad de O_2 hacia la formación de CO_2 en función de la temperatura para catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a diferentes valores de pH de síntesis (pH = 3.0 y 6.0) y distintas temperaturas de calcinación (200 °C y 300 °C)……102

Figura 5.30 Gráficos de Arrhenius de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a diferentes valores de pH de síntesis (pH = 3.0 y 6.0) y distintas temperaturas de calcinación (200 °C y 300 °C), utilizados en la reacción PROX.……103

Figura 5.31 E_{ap} y TOF en función de la concentración de sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ obtenidos por TPR……...106

Figura 5.32 Gráfico de estabilidad en la reacción PROX para el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizado a un pH de 6.0 y calcinado a 200 °C……..107

Figura 5.33 Gráfico de ciclabilidad en la reacción PROX para el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 3.0 y calcinado a 300 °C……108

Figura A.1 Gráficos de Arrhenius obtenidos con los catalizadores a) $Pt/FeO_x/TiO_2$ y b) $Pt/CoO_x/TiO_2$, sintetizados a pHs entre 3.0-8.0, calcinados a 200 °C y reducidos a 100 °C……126

Figura B.1 Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador Pt/TiO_2 sintetizado a pH 3.0, calcinado a 200 °C y reducido a 100 °C……..128

Figura B.2 Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador Pt/TiO_2 sintetizado a pH 3.0, calcinado a 300 °C y reducido a 100 °C……..128

Figura B.3 Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 4.0, calcinado a 200 °C y reducido a 100 °C……..129

Figura B.4 Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 4.0, calcinado a 300 °C y reducido a 100 °C……..129

Figura B.5 Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 6.0, calcinado a 200 °C y reducido a 100 °C……..130

Figura B.6 Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 6.0, calcinado a 300 °C y reducido a 100 °C……..130

Figura B.7 Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 3.0, calcinado a 200 °C y reducido a 100 °C……..131

Figura B.8 Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 3.0, calcinado a 300 °C y reducido a 100 °C……..131

Figura B.9 Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 6.0, calcinado a 200 °C y reducido a 100 °C……..132

Figura B.10 Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 6.0, calcinado a 300 °C y reducido a 100 °C……..132

Figura C.1 Conversión de CO y Selectividad hacia CO_2 en función de la temperatura para los soportes a) FeO_x/TiO_2, b) CoO_x/TiO_2 y c) TiO_2 calcinados a 400 °C y reducidos a 100 °C……133

Figura D.1 Señal del TCD luego de alimentar pulsos de 100 µL de H_2 en la unidad de TPR……134

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla **Página**

Tabla 1.1 PZC de varios óxidos metálicos……8

Tabla 3.1 Área específica y PZC de los soportes TiO_2, FeO_x/TiO_2 y CoO_x/TiO_2……28

Tabla 3.2 Composición de fases cristalinas de TiO_2 (P25) antes y después de la calcinación……30

Tabla 3.3 Composición de fases cristalinas de TiO_2 en los soportes MO_x/TiO_2 calcinados a 400 y 600 °C……32

Tabla 4.1 Análisis de la estabilidad térmica de los catalizadores previamente calcinados y reducidos……...37

Tabla 4.2 Condiciones experimentales utilizadas para los ensayos cinéticos de la reacción PROX……48

Tabla 4.3 Dispersión de Pt y Energía de Activación aparente de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ utilizados en la reacción PROX……49

Tabla 4.4 Dispersión de Pt y Energía de Activación aparente de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ utilizados en la reacción PROX……....52

Tabla 5.1 Porcentaje atómico del estado de oxidación de las especies de hierro presentes en la superficie de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a pH de 4.0 y 6.0, y calcinados a 200 y 300 °C……..59

Tabla 5.2 Consumo de H_2 en las zonas de reducción de baja (BT) y alta temperatura (AT) para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a pH de 4.0 y 6.0, y calcinados a 200 y 300 °C……62

Tabla 5.3 Dispersión de Pt en los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a diferentes valores de pH y temperatura de calcinación……67

Tabla 5.4 Energía de activación aparente y TOF en la reacción PROX, para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a diferentes pHs y temperatura de calcinación……..78

Tabla 5.5 Porcentaje atómico del estado de oxidación de las especies de cobalto presentes en la superficie de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a pH de 3 y 6, y calcinados a 200 y 300 °C……88

Tabla 5.6 Consumo de H_2 en las zonas de reducción de baja (BT) y alta temperatura (AT) para los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a pH de 3.0 y 6.0, y calcinados a 200 y 300 °C……90

Tabla 5.7 Dispersión de Pt en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a diferentes valores de pH y temperatura de calcinación……..95

Tabla 5.8 Valores correspondientes a E_{ap} y TOF en la reacción PROX para los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a diferentes valores de pH y temperatura de calcinación……104

Tabla A.1 Coeficientes y ecuaciones obtenidas a partir de los gráficos de Arrhenius de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ utilizados en la reacción PROX…….127

Tabla D.1 Área bajo la curva y consumo de H_2 obtenido en los perfiles de TPR de los catalizadores Pt/TiO_2 y $Pt/MO_x/TiO_2$ preparados a diferentes pHs y temperaturas de calcinación…….135

Tabla E.1 Expresiones de velocidad de los eventos microcinéticos: adsorción, desorción y reacción en superficie del mecanismo propuesto para la reacción PROX…….136

Tabla E.2 Factores de adherencia, factores pre-exponenciales y energías de activación para el cálculo de las constantes de velocidad para cada reacción elemental…….138

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

1.1.1 Antecedentes generales

En la actualidad, el 90% de los procesos químicos industriales utilizan catalizadores en estado sólido o catalizadores heterogéneos. Estos catalizadores están compuestos por una fase activa y un soporte (generalmente óxidos metálicos). La fase activa está conformada por partículas metálicas, y es la que participa en la aceleración de la reacción química. Mientras que el soporte, en general, no es activo, aunque en algunos casos puede presentar actividad catalítica. El soporte es un material de alta área superficial y porosidad, cuya función principal es dispersar la fase activa sobre la superficie del sólido para obtener una mayor cantidad de sitios catalíticos posibles [1–3].

Los catalizadores basados en metales nobles tales como platino (Pt), paladio (Pd), rodio (Rh), rutenio (Ru) e iridio (Ir) son ampliamente utilizados en la industria debido a su alta actividad catalítica para distintas reacciones químicas, como la oxidación de monóxido de carbono (CO) [4–6], oxidación preferencial de CO en presencia de H_2 (PROX) [7–9], reacción de intercambio con vapor de agua (WGS, por sus siglas en inglés *Water Gas Shift*) [10] e hidrogenación de dióxido de carbono (CO_2) [11]. Sin embargo, el uso de estos metales está limitado por su alto costo y su poca abundancia [12].

La amplia aplicación de los catalizadores soportados en múltiples procesos de la industria química, petroquímica, energética, alimenticia, y farmacéutica, entre otras, ha conducido al desarrollo de numerosos métodos de síntesis, con el objetivo de mejorar el rendimiento y la durabilidad del material [13–15]. La síntesis de catalizadores por impregnación es el método más utilizado, que consiste en poner en contacto el soporte con una solución precursora del metal, seguido de un proceso de evaporación para eliminar el solvente [3,16]. Sin embargo, en la actualidad se han desarrollado distintos procesos de síntesis que permiten obtener catalizadores más estables y con mayor actividad catalítica en relación a los obtenidos por el método indicado anteriormente. Entre estos, se tienen el método sol-gel [17], deposición-precipitación [18,19], síntesis por combustión de soluciones [20], co-precipitación [4], síntesis hidrotermal [21], deposición de capa atómica [22], síntesis por adsorción electrostática [23–26], entre otros.

Además del método de síntesis, es preciso estudiar el proceso de activación del catalizador, que comprende las etapas de secado, calcinación y/o reducción, con el fin de obtener una alta dispersión de las partículas de la fase activa, generalmente metálica, en el soporte. La dispersión (D), es la fracción de átomos del metal expuestos en la superficie de la partícula con respecto al total de átomos depositados en el soporte. Por lo tanto, una mayor dispersión del metal permite optimizar el uso de la fase activa en el catalizador [3,27,28]. Esto se ilustra en la Figura 1.1,

en los casos cuando (a) una cantidad de átomos del metal se encuentran por debajo de la superficie; y, (b) cuando todos los átomos del metal se encuentran expuestos, que correspondería al caso con dispersión máxima.

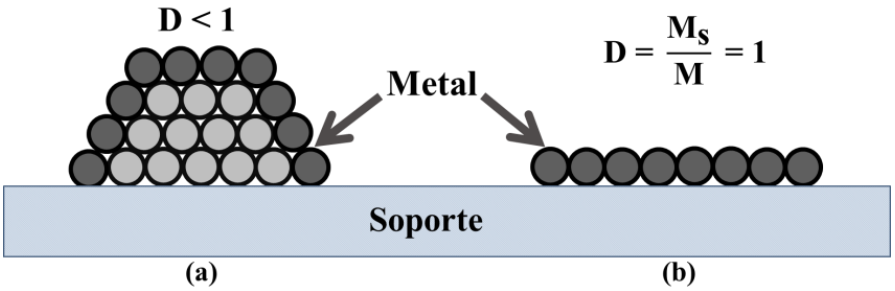

Figura 1.1. Esquema de catalizadores soportados con distintas dispersiones.

De este modo, un catalizador con alta dispersión permite economizar recursos económicos, a través de un mayor aprovechamiento del metal depositado en el soporte. Asimismo, una alta dispersión conlleva a tener una mayor superficie activa del catalizador, y, por tanto, una mayor actividad catalítica en una reacción química determinada.

1.1.2 Oxidación Preferencial de Monóxido de Carbono en presencia de Hidrógeno (*CO Preferential Oxidation, PROX*)

El problema global de abastecimiento energético ha llevado a la búsqueda de nuevas fuentes de energías limpias. Una de estas, es la aplicación de celdas combustibles de membrana de intercambio protónico (PEMFC) para la generación de energía eléctrica. La PEMFC utiliza hidrógeno (H_2) como combustible y posee un ánodo de Pt, que es susceptible al envenenamiento por CO [29,30]. Por este motivo, se han desarrollado distintas alternativas de purificación del H_2 bajos condiciones que no alteren el rendimiento de la PEMFC [31]. Entre estas, se ha considerado que la reacción PROX (Ecuación 1.1) es la alternativa más eficiente y menos costosa para la purificación de H_2 [30,32].

$$CO + H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = -283.6 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad (1.1)$$

La unidad de purificación de H_2 debe operar en un rango de temperaturas entre 80 y 200 °C, que son las condiciones de trabajo correspondientes a la fuente generadora de H_2 y a la celda combustible, respectivamente [29,32]. Sin embargo, a temperaturas superiores a los 80 °C, la selectividad de O_2 hacia la formación de dióxido de carbono (CO_2) disminuye debido a la oxidación del H_2 para formar H_2O [8,30,32]. En la reacción PROX, la estabilidad catalítica debe mantenerse aún con la presencia de otros gases generados, como CO_2 y H_2O, que pueden ocupar sitios activos del catalizador, provocando una disminución en la conversión de CO y en la selectividad

hacia CO_2 [33]. Por esta razón, es conveniente trabajar a una temperatura relativamente alta, con el fin de inducir a la evaporación del agua para mantener el rendimiento del catalizador durante la reacción [8,34,35].

Se han estudiado diferentes sistemas catalíticos para la reacción PROX, dentro de los cuales, los más estudiados han sido los catalizadores basados en metales nobles [8] y los basados en ciertos metales de transición, como el cobre (Cu) y cobalto (Co) [36–38]. Para el caso particular de los catalizadores cobre depositado en óxido de cerio (Cu/CeO_2), se producen interacciones entre los componentes del sistema (interface), que generan un efecto positivo en la oxidación de CO y permiten mejorar el efecto inhibidor del H_2 presente en la reacción [36,39].

Por otra parte, los catalizadores basados en Co pueden llegar a alcanzar una conversión de CO del 100% y una selectividad hacia CO_2 cercana al 60% a una temperatura de 120 °C por un tiempo de reacción superior a 20 h [40]. Sin embargo, se ha determinado que los catalizadores basados en Pt [7,8,22,33,41] y en oro (Au) [17,42,43] presentan mayor actividad en la reacción PROX.

Los catalizadores de Pt alcanzan máximas conversiones en un rango de temperatura entre 60 y 200 °C, mientras que los catalizadores de Au alcanzan resultados similares a temperaturas inferiores a 80 °C. Sin embargo, el costo de los catalizadores de Au es elevado y su estabilidad disminuye en presencia de CO_2 y H_2O [32,35].

Para la reacción PROX, el uso de catalizadores de metales nobles depositados en soportes inertes como sílica (SiO_2) [37,44] o alúmina (Al_2O_3) [45] es ineficiente. En este tipo de catalizadores, se lleva a cabo una fuerte competencia entre la adsorción y la activación de CO y oxígeno (O_2) en los mismos sitios activos [35,46,47]. Particularmente, existe una adsorción fuerte de CO en los sitios metálicos que dificulta la adsorción y activación de la molécula de O_2. Para debilitar la adsorción de CO y promover la activación de O_2, es necesario trabajar a temperatura superior a 100 °C, sin embargo, a estas condiciones se lleva a cabo la oxidación competitiva de H_2 para formar H_2O [8,34].

Por otra parte, el empleo de óxidos reducibles como soportes de catalizadores de Pt, mejora la actividad catalítica y la selectividad hacia CO_2 en la reacción PROX [33,47,48]. En el caso particular del catalizador de Pt soportado en dióxido de titanio (Pt/TiO_2), se atribuye que el soporte genera un efecto electrónico en el sistema, que induce a disminuir la energía de adsorción de CO en el catalizador. Además, durante la reducción se forman especies Ti^{3+} sobre el Pt que, promueven la formación de interacciones entre metal-soporte que crean sitios para la activación de O_2 [49–51]. Así, en este tipo de sistemas, la reacción PROX puede llevarse a cabo en la interfase metal-soporte

a través del mecanismo Langmuir-Hinshelwood no competitivo o por un mecanismo redox (Mars-van Krevelen) [8,33,47], que se indican en la Figura 1.2.

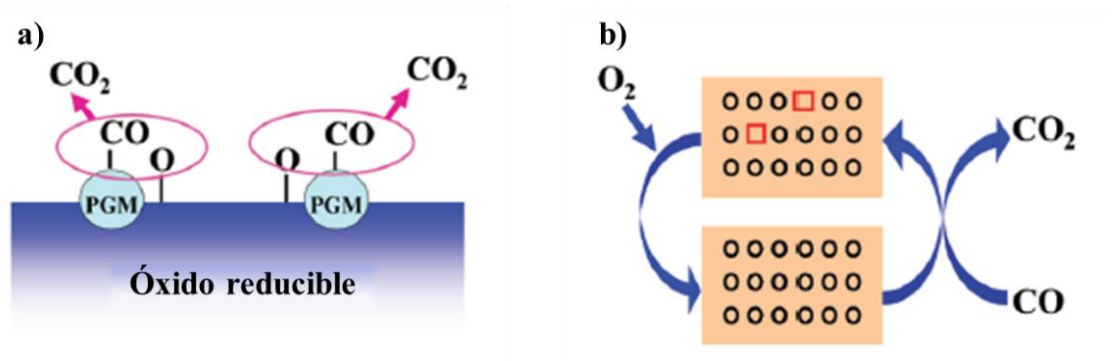

Figura 1.2. Mecanismo: (a) Langmuir-Hinshelwood no competitivo; y, (b) Mars-van Krevelen para la reacción PROX en catalizadores de metales del grupo Pt (PGM) [8].

Se ha reportado que los óxidos de metales de transición pueden actuar como promotores en catalizadores de Pt, para mejorar su actividad catalítica y alcanzar una alta selectividad hacia CO en la reacción PROX en un amplio rango de temperatura [33,52–55]. En este sentido, los óxidos de cobalto (CoO_x) pueden actuar como promotores del catalizador Pt/TiO_2, llegando a alcanzar una conversión de CO del 90% a 150 °C y una selectividad hacia CO_2 de 40% [32].

La presencia de CoO_x en el catalizador, genera interacciones metal-soporte y produce distintos efectos sinérgicos en el catalizador [49,56,57]. Además, en condiciones reductoras y a través de un ciclo redox, se pueden generar subóxidos de Ti y Co adyacentes a las partículas de Pt, que actúan como sitios activos para la adsorción de O_2 [18,26,48]. Estas características particulares promueven la reacción PROX, permitiendo tener sitios activos de Pt para la adsorción de CO y sitios de Co o subóxidos metálicos para la activación de las moléculas de O_2 [32,56].

Por otra parte, el hierro (Fe) y sus óxidos (FeO_x) pueden actuar como soportes de los catalizadores basados en Pt promoviendo su actividad y selectividad [4,8,47]. Los catalizadores de Pt depositado en óxido de hierro son altamente activos en la reacción PROX, al poseer una dispersión considerable de las partículas metálicas. Incluso, pueden llegar a alcanzar una conversión total de CO en un rango de temperaturas desde la ambiental hasta 70 °C [22,33].

El óxido de hierro permite promover la actividad de los catalizadores basados en metales nobles para la reacción PROX, especialmente en un rango de temperaturas entre 80 y 120 °C [8]. La presencia de FeO_x provee sitios adicionales para adsorción y activación de O_2, que mejoran la oxidación selectiva de CO en presencia de H_2. Además, la presencia de FeO_x a catalizadores basados en Pt favorece la formación de sitios Pt-Fe que mejoran la actividad y estabilidad en la reacción PROX e inhiben la aglomeración de partículas metálicas. Tomita y colaboradores, han

reportado que el ciclo redox entre las especies Fe^{2+} y Fe^{3+} puede mejorar la actividad catalítica de la reacción de oxidación de CO a baja temperatura en el catalizador $Pt/FeO_x/Al_2O_3$ a partir del mecanismo Mars-van Krevelen, en el que la zona activa del catalizador es la interface $Pt\text{-}FeO_x$ [58].

1.1.3 Método de adsorción electrostática para la síntesis de catalizadores

El método de síntesis puede influir directamente en la estructura de un catalizador, modificando así su actividad y estabilidad catalítica para una reacción determinada. La síntesis de catalizadores por adsorción electrostática selectiva (s-SEA, por sus siglas en inglés *Selective-Strong Electrostatic Adsorption*) ha sido investigada durante varios años, conociéndose también con los nombres de adsorción iónica y de equilibrio deposición-filtración [15].

La síntesis de catalizadores mediante adsorción electrostática es una variación del método de impregnación, que considera la transferencia de especies iónicas desde la solución precursora del metal hacia la superficie del soporte, para alcanzar una alta interacción entre cada una de las fases. Este método de síntesis está relacionado directamente con la carga de la superficie del soporte, la cual está determinada por su punto de carga cero (PZC) y por el pH de la solución precursora en donde se encuentre inmerso [24]. El PZC es el pH en el cual los grupos hidroxilo de la superficie de un óxido se encuentran neutralizados. Por lo tanto, al trabajar a valores de pH inferiores al PZC, los grupos hidroxilo de la superficie del soporte se protonan y la superficie del óxido queda cargada positivamente, permitiendo la adsorción de complejos metálicos de carácter aniónico (Figura 1.3a) [59]. Del mismo modo, al trabajar a valores de pH superiores al PZC del soporte, los grupos hidroxilo de su superficie se deprotonan y la superficie del óxido se carga negativamente, lo que conlleva entonces a la adsorción de complejos metálicos catiónicos (Figura 1.3b) [15,25,27].

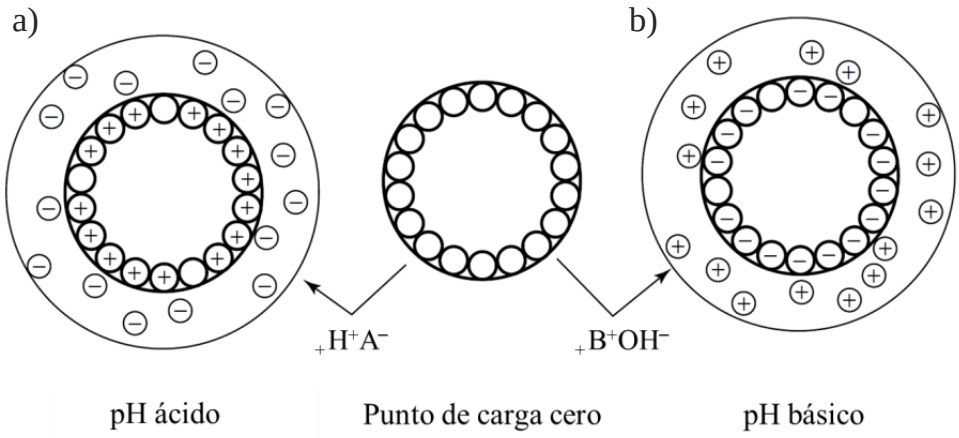

Figura 1.3. Carga de la superficie del soporte en función del pH del medio [27].

El mecanismo de la protonación y deprotonación de los grupos hidroxilo del soporte (S-OH) en contacto con la solución precursora del metal (A o B), se representa en la Figura 1.4 [25,27]:

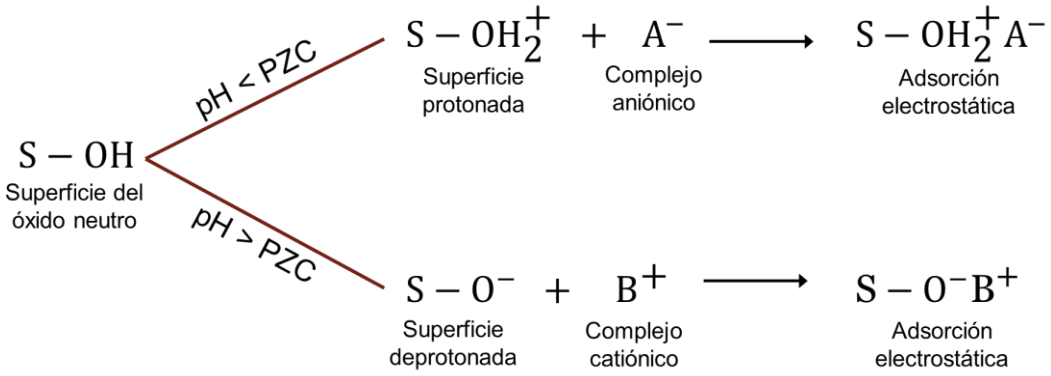

Figura 1.4. Adsorción electrostática a distintos valores de pH.

Para controlar la síntesis por adsorción electrostática es necesario estudiar la carga superficial del soporte, que está relacionada con su PZC que, a su vez, depende del potencial Zeta del material y de las condiciones en las este se encuentre en contacto con un medio electrolítico. De este modo, al poner en contacto un sólido con un líquido, se genera una carga eléctrica superficial, que es compensada por una distribución equivalente, pero de carga opuesta en la fase líquida (capa de Stern). Entre esta capa y el bulk del electrolito se genera una capa difusa, que en conjunto con la capa de Stern conforman la doble capa eléctrica (Figura 1.5) [60].

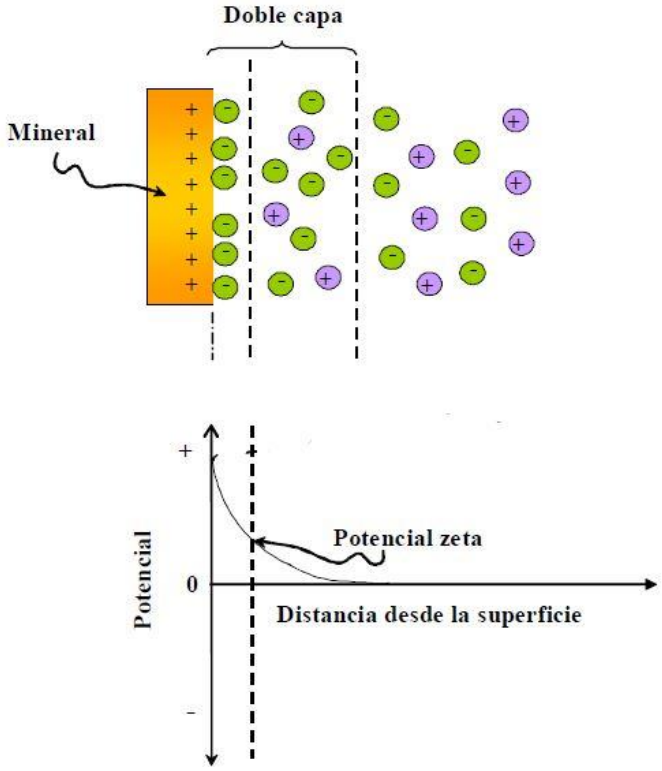

Figura 1.5. Representación esquemática del modelo de la doble capa eléctrica [27].

Cuando se produce el movimiento relativo entre el sólido y el líquido, los iones que conforman la capa de Stern quedan firmemente asociados a la superficie del sólido, mientras que los iones de la capa difusa pueden moverse en el líquido. Como resultado de este fenómeno, se genera un potencial eléctrico entre la capa de Stern y la capa difusa, que corresponde al potencial electrocinético o potencial Zeta [27], que se ilustra en la Figura 1.5.

Entre las técnicas utilizadas para medir el potencial Zeta se encuentran la electroforesis y el potencial de flujo; que generan una diferencia de potencial entre la interfase sólido-líquido y el electrolito en el que se encuentra inmerso el material. En electroforesis, la diferencia de potencial es inducida por un campo eléctrico y se mide la movilidad electroforética de las partículas. Mientras que, en la técnica de potencial de flujo, el diferencial se genera por el movimiento del fluido y se obtiene como respuesta un potencial de flujo relacionado directamente con el potencial Zeta del sólido [24,27,61].

Para determinar el PZC de un soporte, es necesario encontrar el pH en el que el potencial Zeta del material sea cero, lo que indica que la carga de su superficie es neutra [24,62]. Este método se ilustra en la Figura 1.6, que corresponde a la variación del potencial Zeta del sólido en función pH del medio donde se encuentran inmerso.

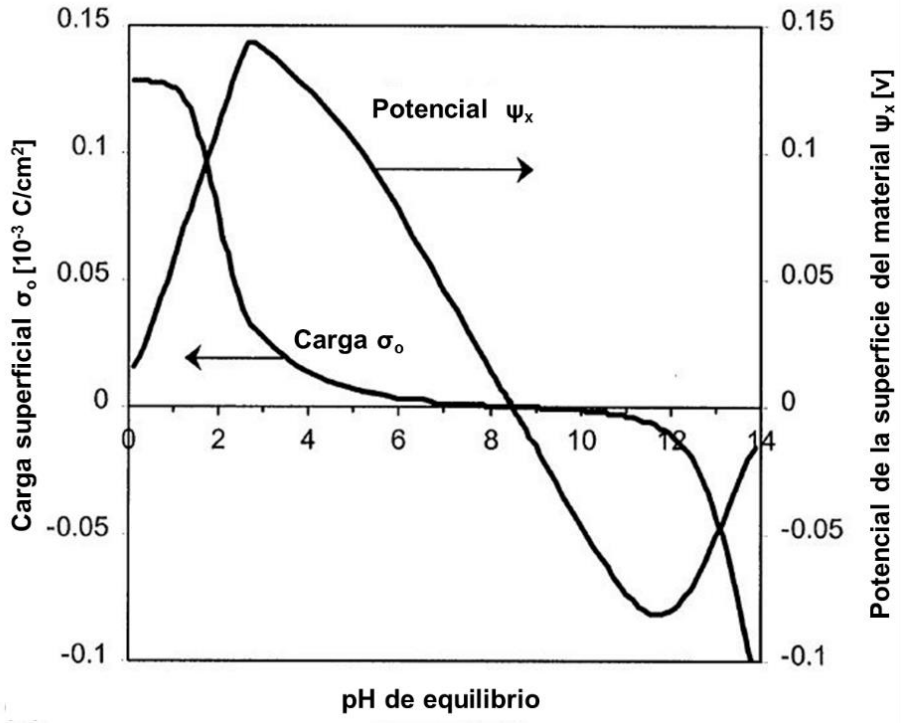

Figura 1.6. Curvas de potencial Zeta y de la carga de la superficie de un sólido en función del pH del medio electrolítico [63].

Otra de las técnicas desarrolladas para determinar el PZC de un sólido es la medición del pH de equilibrio en altas cargas de material (EpHL, por sus siglas en inglés *equilibrium pH at high loadings*). Este método consiste en comparar el pH de equilibrio, de distintas soluciones con la misma concentración, antes y después de añadir una carga determinada de sólido bajo agitación constante [64]. De este modo, el PZC del material corresponde al valor del pH en el que no existe variación al añadir la carga del sólido. Cabe mencionar que, mediante cualquier técnica de medición, el PZC de un material es independiente de la masa del sólido.

En la tabla 1.1, se indican los valores del PZC de distintos óxidos metálicos utilizados como soportes y la naturaleza de las soluciones precursoras afines a su adsorción.

Tabla 1.1. PZC de varios óxidos metálicos [15,27,62].

Material	PZC	Adsorción
SiO_2	2.0 - 4.0	Cationes
Nb_2O_5	3.0 - 4.0	
TiO_2	4.0 - 6.0	Aniones o Cationes
CeO_2	5.5 - 6.8	
ZrO_2	6.3 - 7.1	
Fe_2O_3	6.9 - 9.0	
Co_3O_4	7.0 - 9.0	
Al_2O_3	8.0 - 9.0	Aniones
La_2O_3	9.5 - 10.8	
MgO	10.8 - 12.7	

Luego de medir el PZC del soporte y seleccionar el tipo de sal precursora del metal a soportar, es necesario determinar el pH al cual existe la mayor adsorción del metal sobre el soporte. Esto se puede analizar por medio de un estudio de la cantidad de partículas metálicas adsorbidas en función del pH de trabajo [65,66].

En el caso particular de la síntesis de Pt/SiO_2 por adsorción electrostática, en primer lugar, se midió el PZC de SiO_2 mediante el método EpHL. Con este resultado fue posible determinar el tipo de sal precursora de a utilizar: Ácido Hexacloro Platínico (CPA) para el caso de tener un PZC básico; o, Nitrato de Tetraamina de Platino (PTA) cuando se trata de un soporte con PZC ácido. El valor del PZC de SiO_2 correspondió a un valor de 8.0, por lo que se eligió PTA como sal precursora de Pt. Finalmente se determinó el pH en el cuál existió la mayor adsorción del metal noble, dando como resultado un pH de 10.5 [25,67]. Las etapas de la síntesis del catalizador Pt/SiO_2 mediante adsorción electrostática, se resumen en la Figura 1.7.

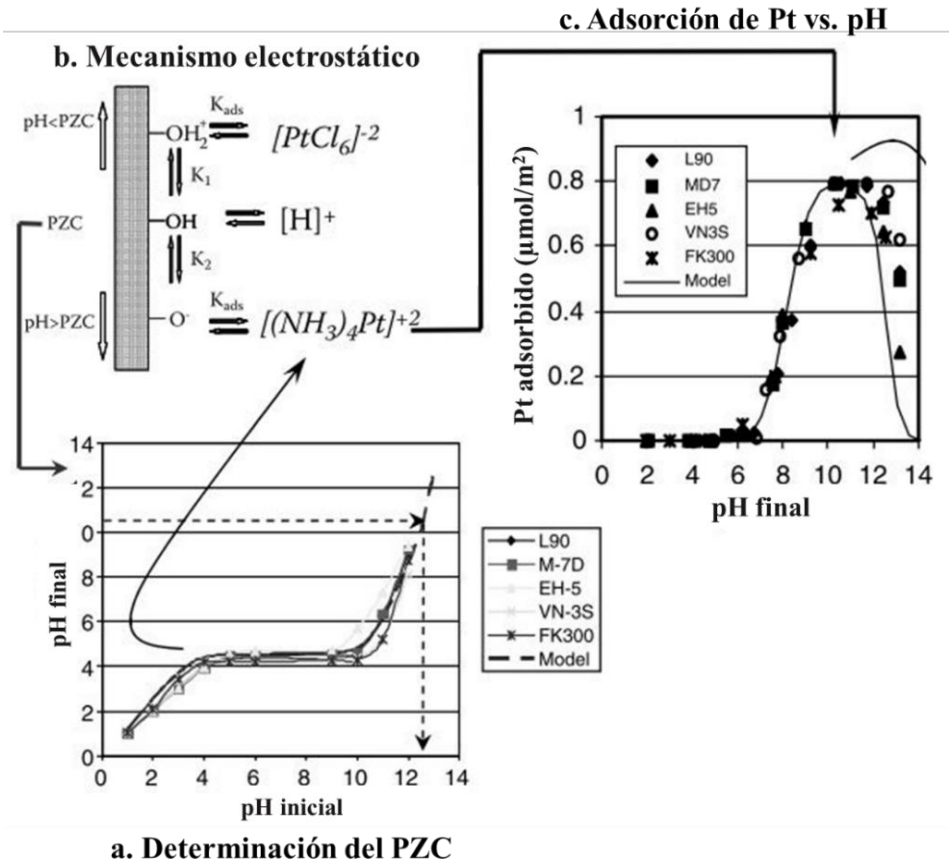

Figura 1.7. Etapas de la síntesis de Pt/SiO_2 por adsorción electrostática: (a) Determinación del PZC; (b) Elección de la sal precursora de Pt, (c) Adsorción de Pt en función del pH [25].

Cho, en su tesis doctoral, estudió la síntesis de catalizadores bimetálicos mediante adsorción electrostática selectiva (SEA), que consiste en depositar un precursor metálico sobre un soporte conformado por dos óxidos de distintos PZC en un rango de pH determinado. En este trabajo, se desarrolló un soporte conformado por óxido de cobalto (Co_3O_4, PZC=7.0) y sílica (SiO_2, PZC=4.0), con el fin de depositar Pt de manera selectiva sobre uno de los componentes del soporte. En la Figura 1.8, se resume la síntesis del catalizador Pt/Co_3O_4/SiO_2 mediante el método SEA [68].

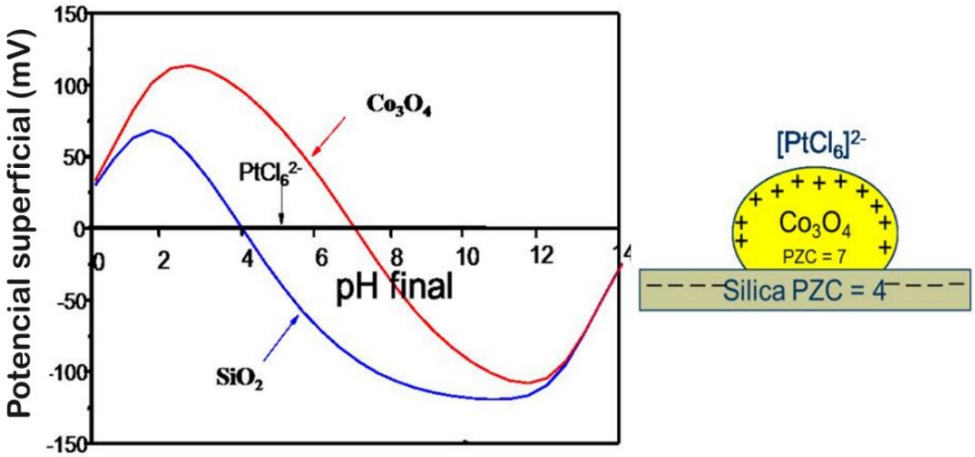

Figura 1.8. Esquema de la síntesis del catalizador Pt/Co_3O_4/SiO_2 por SEA [68].

Como se observa en la Figura 1.8, al trabajar en un rango de pH comprendido entre los PZC de los componentes del soporte, la superficie de Co_3O_4 estará cargada positivamente, mientras que la superficie de SiO_2 poseerá carga negativa. Esto permitirá depositar Pt, de manera selectiva, sobre Co_3O_4 a partir de una sal precursora de carácter aniónico (CPA), para producir catalizadores de Pt con alta dispersión mediante SEA. En la Figura 1.9, se representa el esquema de (a) un catalizador $Pt/Co_3O_4/SiO_2$ sintetizado mediante SEA, comparado con (b) un catalizador de Pt/SiO_2 de baja dispersión sintetizado por el común método impregnación, en el que se evidencia que una fracción de partículas de Pt no se encuentra expuesta en la superficie del catalizador.

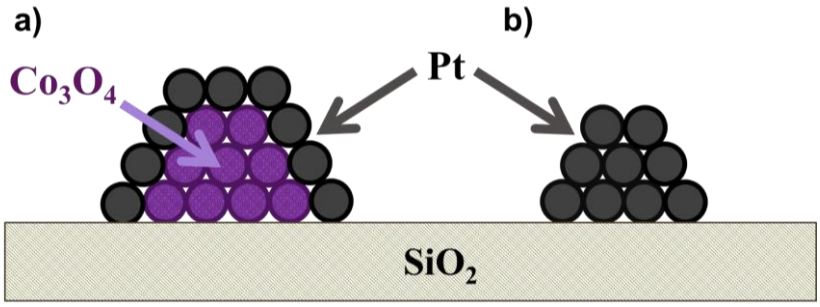

Figura 1.9. Esquema de los catalizadores (a) $Pt/Co_3O_4/SiO_2$ sintetizado por SEA y (b) Pt/SiO_2 sintetizado por impregnación.

Feltes y colaboradores en 2010, desarrollaron un catalizador de $Mn/Co/TiO_2$ sintetizado por SEA, con alta actividad catalítica para la reacción de Fischer-Tropsch. Se logró depositar, de manera selectiva, manganeso (Mn) sobre Co_3O_4, gracias a los distintos valores de PZC para TiO_2 y Co_3O_4 mediante el uso de sal precursora de carácter aniónico [26].

Así mismo, se ha estudiado la adsorción electrostática de distintos metales en el dióxido de titanio (TiO_2) para promover la formación de vacancias de oxígeno. Un aspecto interesante de este óxido es que posee distintas fases cristalinas que pueden influir en las interacciones con el metal soportado [4,5,18,69–71] y su bajo costo. Gracias a estas propiedades, se han desarrollado distintos catalizadores en TiO_2, en los que se ha soportado molibdeno (Mo) [66], tungsteno (W) [60] y Cobalto (Co) [72] por adsorción electrostática. En estos estudios se obtuvo una fuerte interacción metal-soporte. Sin embargo, de manera similar a los primeros estudios de adsorción electrostática, no se ha reportado la actividad catalítica y estabilidad de estos catalizadores.

1.1.4 Etapas de Pretratamiento de catalizadores soportados

El pretratamiento de catalizadores soportados está conformado por tres etapas: secado, calcinación y reducción. Las condiciones de estos procesos pueden modificar la actividad y estabilidad de un catalizador en una reacción determinada [73,74].

1.1.4.1 Secado

En primer lugar, se tiene la etapa de secado, que consiste en eliminar el exceso de solvente utilizado en la síntesis del catalizador. Dependiendo del grado de adsorción del precursor en el soporte, puede existir una redistribución macroscópica de las partículas metálicas. El grado de adsorción está relacionado directamente con las interacciones entre los componentes del sistema. Entonces, si la interacción entre el precursor y el soporte es baja, puede ocurrir una redistribución del precursor debido a fenómenos de transferencia de masa (convección y retrodifusión) entre los componentes del sistema [15,28].

Una alternativa para disminuir la redistribución del precursor metálico en el soporte del catalizador es el secado en condiciones de vacío. Lambert y colaboradores en 2009, sintetizaron catalizadores Pt/C por adsorción electrostática. En este trabajo, obtuvieron catalizadores con porcentajes de dispersión entre 80 y 85% bajo condiciones de secado al vacío (Presión = 1200 Pa) a una temperatura de 50°C [75].

1.1.4.2 Calcinación

Mediante el proceso de calcinación es posible descomponer la sal precursora del metal (como nitratos, acetatos, aminas) a través del calentamiento en aire, para obtener un óxido [15]. La calcinación permite estabilizar las propiedades del catalizador y tiene un efecto significativo en distintos factores que afectan a su actividad catalítica, como su morfología, área superficial, volumen de poro y en la estructura de sus componentes [3,28].

De manera similar que el secado, la calcinación puede generar una redistribución de las partículas metálicas dependiendo del grado de interacción metal-soporte [15]. Gracia y colaboradores, estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación en catalizadores Pt/SiO_2. Estos catalizadores fueron calcinados a temperaturas de 400, 500 y 600°C, obteniendo porcentajes dispersión de Pt de 47, 24 y 11%, respectivamente, debido al aumento del tamaño de partícula generado por la sinterización del metal. Además, se evidenció una disminución del 78% en la velocidad de reacción de oxidación de CO a 185°C, al aumentar la temperatura de calcinación de los catalizadores desde 400 a 600 °C [76].

Para catalizadores soportados en TiO_2, el tratamiento de calcinación puede provocar la transición de fases anatasa a rutilo a partir de 500 °C [70,77]. Se ha reportado que, un cambio en las fases cristalinas de TiO_2, genera distintos tipos de interacciones metal-soporte que modifican la actividad del catalizador [4,5,18,69–71]. Por otra parte, Yang y colaboradores, estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación del catalizador CoO_x/TiO_2 en un rango de 350 a 570 °C. Se determinó que el catalizador tratado a 450°C obtuvo el mayor rendimiento para la reacción de

oxidación de CO debido a la generación de especies Co_3O_4 altamente activas. Mientras que, el catalizador calcinado a 570 °C no tuvo actividad, a causa de la formación de titanatos, que impiden la quimisorción de CO en el catalizador [78].

1.1.4.3 Reducción

Finalmente, se emplea la etapa de reducción, que consiste en el calentamiento del catalizador en una atmósfera reductora a una temperatura en la que se obtiene la forma metálica de la fase activa del catalizador. De manera similar que el secado y la calcinación, el tratamiento de reducción puede modificar las propiedades estructurales del catalizador [28,79]. Este es el caso de los catalizadores Pt/TiO_2 estudiados por Alexeev y colaboradores, que demostraron que el incremento en la temperatura de reducción del catalizador mejora su actividad en la reacción PROX, a través del aumento de la densidad electrónica de Pt y de la modificación de sus propiedades quimisortivas [80].

Sin embargo, una temperatura de reducción alta conduce a la generación de especies reducidas provenientes del óxido utilizado como soporte. En el caso particular de un catalizador Co/TiO_2, temperaturas de reducción superiores a 700 °C, conllevan a la generación de especies TiO_x, que, en este caso, bloquean los sitios activos del catalizador y disminuyen su actividad para la reacción de reformado seco de metano. Asimismo, Lane y Wolf, demostraron que el catalizador Pt/TiO_2 reducido a 200 °C posee mayor actividad catalítica para la oxidación de CO que al ser reducido a 500 °C debido a la generación de interacciones electrónicas entre el metal y el soporte [5].

Por otra parte, se puede descomponer el precursor metálico y activar el catalizador utilizando la reducción como única etapa de pretratamiento. Por ejemplo, para un catalizador Pt/SiO_2, es posible obtener una dispersión de Pt del 75% mediante la reducción directa en H_2 a 150°C. Mientras que, al calcinar en aire a 580°C y reducir a 150°C, se puede alcanzar una dispersión de Pt de solo 5%; debido a la sinterización de las partículas metálicas provocada por el tratamiento a alta temperatura [81]. Por lo tanto, de acuerdo con el sistema a tratar, es conveniente analizar la posibilidad de llevar a cabo la reducción del catalizador sin un tratamiento previo de calcinación, para alcanzar altos porcentajes de dispersión.

1.2 Hipótesis y objetivos

1.2.1 Hipótesis

Considerando el estudio precedente de la literatura que muestra que el método de adsorción electrostática permite obtener catalizadores de platino altamente dispersos y que la presencia de óxidos reducibles, como óxidos de hierro u óxido de cobalto, pueden generar un efecto promotor en la actividad de este tipo de catalizadores para la reacción PROX, en este trabajo se ha planteado la siguiente hipótesis: **"El empleo de óxidos de hierro y de cobalto como co-soportes y dióxido de titanio como soporte base, puede permitir un mejor aprovechamiento del metal noble en catalizadores de platino preparados por adsorción electrostática, para alcanzar altos valores de conversión de CO y selectividad hacia CO_2 en la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de H_2"**.

1.2.2 Objetivos

1.2.2.1 Objetivo General

El objetivo general del presente trabajo consiste en estudiar las propiedades de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ y $Pt/CoO_x/TiO_2$, sintetizados mediante adsorción electrostática, evaluando su actividad catalítica y estabilidad en la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de H_2.

1.2.2.2 Objetivos Específicos

Los objetivos específicos son:

- Definir las condiciones de la síntesis de catalizadores de Pt soportado en FeO_x/TiO_2 y CoO_x/TiO_2 mediante adsorción electrostática en función de la dispersión de la fase metálica.

- Estudiar el efecto del proceso de activación de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ y $Pt/CoO_x/TiO_2$ con respecto a la variación de sus propiedades fisicoquímicas.

- Analizar la influencia del pH de síntesis por adsorción electrostática en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ y $Pt/CoO_x/TiO_2$.

- Evaluar la actividad catalítica, estabilidad y selectividad de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ y $Pt/CoO_x/TiO_2$ en la reacción PROX.

- Examinar el efecto de la adición del segundo óxido metálico en la actividad de los catalizadores de Pt utilizados en la reacción PROX.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y DE ANÁLISIS

2.1 Síntesis y caracterización de los soportes

Para el desarrollo de este proyecto, se prepararon dos tipos de soportes compuestos conformados por 10% Co/TiO_2 y 10% Fe/TiO_2 sintetizados por impregnación por humedad incipiente, los cuales se secaron a 100 ºC durante 12 h. Se utilizaron como sales precursoras $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y como soportes base TiO_2 (Evonik, Degussa P25), TiO_2 (Sigma Aldrich, 100% Anatasa) y TiO_2 (Sigma Aldrich,100% Rutilo).

Posteriormente, se calcinaron los soportes, en un rango de temperatura de 400 a 600 °C durante 4 h con una rampa de calentamiento de 5 °C·min^{-1}, a fin de remover los ligandos de las sales precursoras [26,79]. A continuación, se detallan las técnicas utilizadas para la caracterización de cada uno de los soportes.

2.2.1 Superficie Específica BET

La determinación de la superficie específica de los soportes, se realizó mediante la técnica de adsorción-desorción de N_2 en un sorptómetro Quantachrome Nova 2000e. En este ensayo, cada muestra debió ser previamente desgasificada a 200 °C y a presión de vacío, para eliminar la presencia de gases adsorbidos. Luego del pretratamiento, se realizó la adsorción de N_2 a diferentes presiones y a una temperatura de 77,35 K [36]. Los datos obtenidos se ajustarán a una isoterma BET, a fin de conocer la superficie específica disponible del soporte para la dispersión del metal (Pt).

2.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo en un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación Cu Kα1 de 1,5406 nm de longitud de onda, con un paso de 0,02° y de 3 s por corrida. Con estos análisis se determinó la fase cristalina de TiO_2 en el material (Ecuaciones 2.1 y 2.2), la presencia de los óxidos de Fe y Co presentes en la estructura y su estado de dispersión sobre TiO_2 en cada uno de los soportes base y los soportes compuestos [18,82].

$$\text{Anatasa (\%)} = \frac{0.79 \cdot I_A}{I_R + 0.79 I_A} \cdot 100 \tag{2.1}$$

$$\text{Rutilo (\%)} = \frac{I_R}{I_R + 0.79 I_A} \cdot 100 \tag{2.2}$$

Donde I_A representa el área de la señal de anatasa registrada a un ángulo 2θ de 25°, mientras que I_R corresponde al área del peak de rutilo que se encuentra un ángulo 2θ de 28°.

Mediante los análisis DRX, también ha sido posible estimar el tamaño promedio de los cristales presentes en cada muestra mediante el uso de la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.3) que se indica a continuación [77].

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \tag{2.3}$$

Donde:
L: tamaño de cristal
k: factor de forma del cristal
λ: longitud de onda de la radiación utilizada
β: ancho medio del peak
θ: posición del peak de difracción

2.2.3 Determinación del PZC

El PZC de cada una de las muestras fue determinado mediante la técnica de titulación de pH, utilizando un medidor STABINO® and Nano-flex, que permite obtener el potencial Zeta del material en función del pH del medio en que se encuentre inmerso [24,61,62,72].

La determinación del potencial Zeta de los materiales se llevó a cabo mediante la técnica de potencial de flujo. Esta técnica consiste en colocar 10 mL de una suspensión acuosa del soporte (500 m^2/L) en una celda de teflón, que posee dos electrodos para la medición del potencial. La celda se conecta a un pistón, que produce el movimiento oscilatorio de las partículas del material a lo largo de la zona de medición (comprendida entre la pared de la celda y el pistón). A su vez, este movimiento genera un potencial de flujo que está relacionado directamente con el potencial Z del material [83]. El principio de funcionamiento del equipo utilizado para el desarrollo de la técnica de potencial de flujo se resume en la Figura 2.1.

El equipo STABINO® and Nano-flex posee un pHmetro y bombas de alimentación de ácido nítrico (HNO_3) e hidróxido de amonio (NH_4OH), que permiten controlar las condiciones del medio para la obtención del PZC del material a través de la titulación por pH.

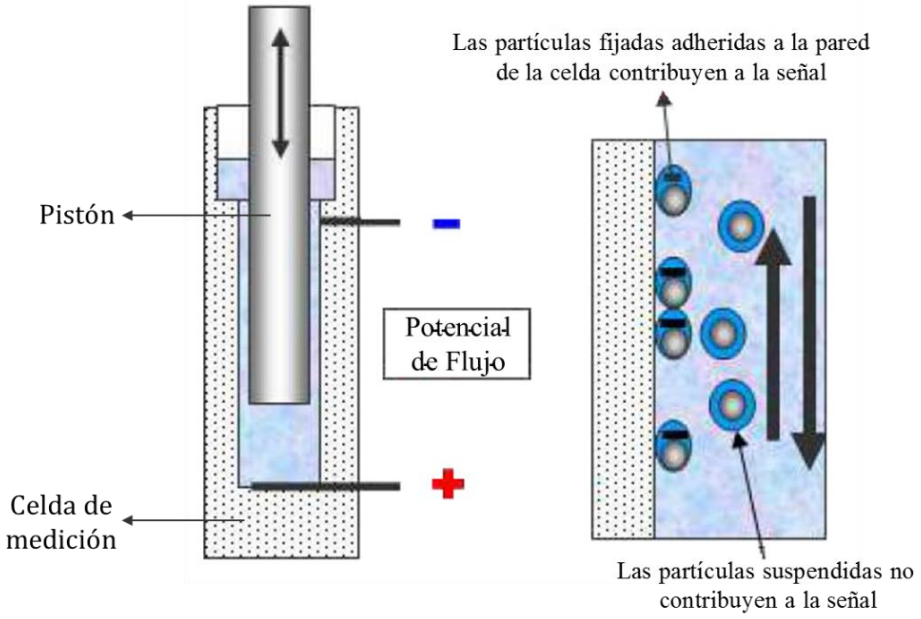

Figura 2.1. Principio de funcionamiento de la medición de Potencial de Flujo [83].

2.2 Síntesis y caracterización de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ por Adsorción Electrostática

Una vez obtenidos los soportes compuestos, se sintetizaron catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ y $Pt/CoO_x/TiO_2$ mediante la técnica de adsorción electrostática. En primer lugar, se determinó el tipo de sal precursora de Pt a utilizarse (Nitrato de Tetraamina de Platino (II), PTA; o, Ácido Hexacloroplatínico, CPA) mediante el análisis del PZC del soporte detallado en la sección 2.1.3. Dependiendo del PZC de TiO_2 y de los óxidos de Fe y Co, se prepararon soluciones precursoras de Pt a distintos valores de pH comprendidos entre 3.0 y 9.0. Paralelamente, se sintetizaron los catalizadores Pt/TiO_2 por adsorción electrostática bajo las mismas condiciones que los otros dos catalizadores para comparar las propiedades fisicoquímicas de cada uno de los mismos.

El método de adsorción electrostática consistió en añadir una cantidad determinada del soporte (500 m^2 /L) a la solución de sal precursora, mediante agitación constante. Se fijó el pH de trabajo con soluciones de HNO_3 e NH_4OH. Una vez que no exista variación de pH, se tomó una alícuota de la solución de sal precursora para determinar la cantidad de Pt adsorbido en el soporte [25]. El análisis cuantitativo de Pt se realizó mediante espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo en un equipo ICP-OES-Optima 7300V-PerkinElmer, del Centro de Excelencia de Geotermia de los Andes, de la Universidad de Chile.

La cantidad de metal adsorbido, expresada como densidad superficial de Pt en el catalizador (Γ_{Pt}), representa la relación entre la masa de Pt adsorbido con respecto a la unidad superficial del soporte y se calcula mediante la ecuación 2.4.

$$\Gamma_{Pt} = \frac{C_{Pt,\ inicial} - C_{Pt,\ final}\ (\mu mol \cdot L^{-1})}{SL\ (m^2 \cdot L^{-1})} \tag{2.4}$$

Donde, C_{Pt} es la concentración de Pt antes y después del proceso de adsorción y SL (por sus siglas en inglés, *surface loading*) se refiere al área superficial total de soporte utilizado por volumen de solución precursora.

Posteriormente, se llevó a cabo un proceso de filtración de cada una de las muestras con un filtro de membrana (0.45 µm). Las muestras obtenidas se secaron a 40 ºC durante 12 h en una estufa a presión de vacío. Se realizó el mismo procedimiento para cada uno de los soportes compuestos con una carga de Pt nominal de 1.0 wt%.

Finalmente, se analizó el pretratamiento de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ y $Pt/FeO_x/TiO_2$. De este modo, se evaluó la variación de la temperatura de calcinación de los catalizadores en un rango comprendido entre 200 y 300 ºC y una velocidad de calentamiento de 1 °C/min.

A continuación, se indican las técnicas utilizadas para la caracterización fisicoquímica de cada uno de los catalizadores sintetizados por adsorción electrostática.

2.2.1 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR), ha sido posible determinar las diferentes especies de óxidos presentes en la superficie del catalizador, su grado de reducción y la fuerza de interacción entre el metal y el soporte. Esta técnica de caracterización se basa en el seguimiento de la reducción de un catalizador, en un flujo de una mezcla reductora a una velocidad de calentamiento constante [13,84].

Para llevar a cabo los análisis de TPR, se colocaron 70 mg de muestra dentro de un reactor tubular de cuarzo ubicado dentro de un horno eléctrico. Posteriormente, se calentó hasta 100°C por 1h con un flujo de 20 $mL \cdot min^{-1}$ de argón puro (Ar) para eliminar la humedad e impurezas presentes. A continuación, y luego de enfriar la muestra a temperatura ambiente, se calentó el sistema hasta 700 °C con una velocidad de 5 °C/min y un flujo de 20 mL/min de una mezcla reductora de 5% H_2

balanceado en Ar. El consumo de H_2 se determinó mediante un detector de conductividad térmica (TCD) previamente calibrado.

2.2.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), es una técnica que permite conocer la composición química de la superficie de un material. Además, mediante este tipo de análisis es posible identificar los estados de oxidación de los componentes de un catalizador, el entorno químico de cada elemento y las especies moleculares presentes su superficie [85,86].

La técnica XPS está basada en el efecto fotoeléctrico originado por la irradiación de fotones de rayos X de alta energía sobre la superficie de un catalizador. La irradiación de este tipo de energía genera la excitación de los niveles internos de los átomos de la superficie de la muestra, provocando la emisión de electrones por cada uno de los átomos presentes [87].

Un detector hemisférico detecta los electrones emitidos y registra su energía para obtener el espectro de emisión. La energía cinética de los electrones emitidos está relacionada con su energía de ligadura (B.E., por sus siglas en inglés *binding energy*). La B.E. es característica de cada elemento y es igual a la diferencia entre la energía del haz incidente *(hv)* y la energía cinética del electrón emitido *(E_k)* (Ecuación 2.6) [13,86].

$$\text{B.E.} = hv - E_k \tag{2.6}$$

Los análisis XPS fueron realizados en un espectrómetro electrónico XPS-Auger PerkinElmer, modelo PHI 1257, provisto de una cámara de ultra alto vacío ($1 \cdot 10^{-7}$ Pa), un analizador de energía de electrones hemiesférico, y una fuente de rayos X que provee de radiación Kα no filtrada del ánodo de Al (hν = 1486,6 eV) a un ángulo de 45° con respecto al detector y una potencia de 200 W. Las mediciones fueron calibradas con respecto al peak del carbono C1s, fijado en 284.8 eV.

2.2.3 Espectroscopía Infrarroja de Reflactancia Difusa por Transformada de Fourier (DRIFTS)

Mediante la espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform, DRIFT) es posible analizar la interacción generada entre la radiación infrarroja del espectro electromagnético con las compuestos orgánicos

e inorgánicos presentes en el sistema. Cuando la radiación infrarroja incide sobre un material, se produce la excitación de los modos de vibración de ciertos enlaces químicos (grupos funcionales) de las moléculas presentes. Si el material es un sólido, la radiación puede ser transmitida a través del sólido o bien reflejada por su superficie en forma de reflexión especular total o difusa. En este último caso se genera un espectro de reflectancia que depende de la composición de la muestra y, en el caso de catalizadores soportados, del grado de interacción de los componentes en la superficie del catalizador [87,88].

En este trabajo, se utilizó un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) Thermo Scientific Nicolet iS50 equipado con un detector MCT (por sus siglas en inglés, *mercuric cadmium telluride*) y una celda de reflectancia difusa Pike, conectada en línea con un espectrómetro de masas MS Pfeiffer Vaccum modelo QMG 220. En este equipo se llevaron a cabo experimentos DRIFTS en modo *operando* bajo condiciones de reacción PROX. Esto ha permitido estudiar el comportamiento de la molécula de CO adsorbida en el catalizador, a través del análisis de la naturaleza electrónica y de coordinación del CO y el Pt depositado sobre el soporte compuesto.

Para llevar a cabo los análisis DRIFTS, se colocaron de 20 mg de catalizador en el portamuestras de la celda PIKE. Posteriormente, se calentó la muestra a 100 °C con un flujo de 30 mL/min y una velocidad de calentamiento de 1 °C/min para eliminar la humedad presente en el catalizador. A continuación, se enfrió la muestra en He hasta temperatura ambiente y se procedió a reducir la misma con un flujo de H_2 de 40 mL/min durante 1 h, con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. Luego de enfriar el reactor, se purgó el sistema con un flujo de 30 mL/min de He durante 15 min y se tomó el espectro de referencia de la muestra a analizar. Finalmente, se alimentaron 20 mL/min de la mezcla de reacción a la celda DRIFT y se llevó a cabo un calentamiento a fin de tomar espectros cada 25 °C desde 25 a 200 °C. Todas las medidas fueron tomadas a 100 *scans* en el rango de 400-4000 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1}.

2.2.4 Dispersión de Pt

La dispersión de Pt en los catalizadores se determinó mediante el método volumétrico estático de Quimisorción selectiva de CO en un analizador de caracterización de superficies Micromeritics 3Flex [89].

El método volumétrico estático de quimisorción de CO es una técnica que sirve para estimar la dispersión promedio de los cristalitos de metales nobles depositados en la superficie de óxidos reducibles [90–92]. Esta técnica consiste en determinar la cantidad de moles de CO quimisorbidas en la superficie de la muestra, mediante un balance de masa entre el número total de moles introducidos al sistema y el número de moles remanentes cuando se ha alcanzado el equilibrio termodinámico. Esta operación se realizó en un rango de presiones de 100 a 450 mm Hg a 35 °C a

fin de obtener el volumen de gas adsorbido mediante la diferencia entre la presión inicial y final de CO en el sistema.

Los catalizadores (100 mg) fueron sometidos a un pretratamiento, que consistió en calentar la muestra a 100 °C, a presión de vacío durante 1 h. Posteriormente, se enfrió la muestra hasta temperatura ambiente y se calentó hasta 100 °C con un flujo de H_2 de 40 mL/min. Para determinar la dispersión de Pt, se empleó el método de la doble isoterma, que consistió en obtener la isoterma de quimisorción de CO a través de la diferencia entre el CO total adsorbido (isoterma de CO fisisorbido y quimisorbido) y el CO fisisorbido (isoterma reversible). La razón estequiométrica entre Pt y CO está basada de acuerdo con la reacción de la Ecuación 2.5:

$$CO + Pt^{o} \rightarrow Pt - CO \tag{2.5}$$

Por lo tanto, el número de moles de CO adsorbidos está directamente relacionado con el número de átomos superficiales de Pt en una razón estequiométrica 1:1. La dispersión promedio es el número de los átomos superficiales dividido por el número total de átomos depositados en el catalizador.

2.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica permite determinar las características estructurales y morfológicas de los catalizadores heterogéneos, como el tamaño y distribución de las partículas que conforman la muestra, el tipo de red cristalina, interfaces y defectos presentes [93].

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se basa en la irradiación de una muestra por un haz de electrones. Parte de los electrones irradiados atraviesan la muestra provocando la generación de una mayor potencia amplificadora. En TEM, el haz de electrones utilizado y la distancia focal son muy pequeños, lo que permite la magnificación de la muestra a varios ordenes de magnitud mayor que un microscopio óptico. En el análisis TEM, los electrones poseen una longitud de onda menor con respecto a la microscopía óptica, razón la cual es posible observar estructuras incluso a nivel atómico en los microscopios más modernos de alta resolución [84].

En este trabajo, las micrografías fueron obtenidas en un microscopio de transmisión de alta resolución (HR-TEM) marca FEI, modelo Tecnai ST F20, que permite observar características nanoestructurales de hasta 0.23 nm de resolución.

Adicionalmente, en este quipo, se llevó a cabo la espectrometría de rayos X de energía dispersa (EDS), para determinar la distribución de cada elemento presente en la superficie del material analizada por HR-TEM.

2.3 Actividad y estabilidad de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ para la reacción PROX

2.3.1 Sistema de reacción

Se llevaron a cabo los ensayos de actividad catalítica y estabilidad en una unidad de reacción que consiste en un reactor tubular de cuarzo de 50 cm de longitud y 6 mm de diámetro externo, un sistema de alimentación de gases (CO/He, O_2/He, H_2, He, Ar) controlado por reguladores de flujo másico y un sistema para el análisis de la composición de la mezcla de reacción conformado por un cromatógrafo de gases y un espectrómetro de masas. El montaje experimental del sistema de reacción se indica en el esquema de la Figura 2.2.

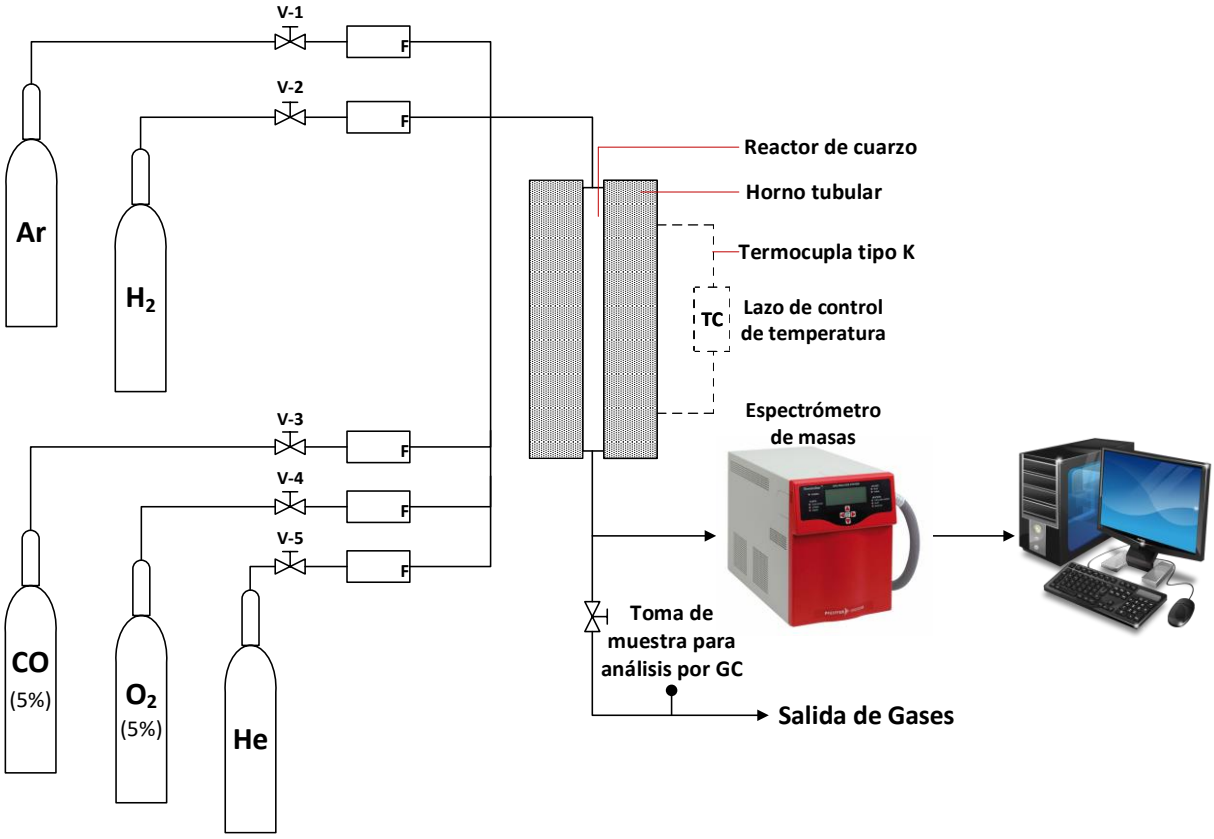

Figura 2.2. Esquema del sistema de la unidad de reacción.

2.3.2 Procedimiento experimental

El estudio de la actividad catalítica y estabilidad de los catalizadores en la reacción PROX, consistió en utilizar una masa de catalizador de 70 mg y una mezcla de reacción comprendida por 1% CO, 1% O_2 y 60% H_2 balanceada en He, a presión atmosférica, en un rango de temperatura comprendido entre 25 y 200 ºC [41].

Para llevar a cabo los ensayos cinéticos se introdujo una cantidad específica del catalizador en el reactor de cuarzo. Posteriormente, se realizó una limpieza del sistema con un flujo de 20 mL/min de Ar durante 30 min. A continuación, los catalizadores fueron reducidos "*in situ*" con un flujo de H_2 de 40 mL/min durante 1 h a la temperatura de reducción y velocidad de calentamiento establecidas. Una vez enfriado el sistema a temperatura ambiente, se realizó una limpieza con 20 mL/min de Ar durante 30 min, para luego alimentar la mezcla de reacción. Finalmente, se calentó el sistema con una rampa de temperatura de 1 °C/min y se tomaron muestras a la salida del reactor cada 25 °C en condiciones de estado estacionario.

Los análisis de las muestras fueron realizados en un cromatógrafo de gases (GC) Perkin-Elmer modelo Clarus 500, equipado con un detector TCD y una columna empacada CTR-I (Alltech) y por un espectrómetro de masas (MS) Pfeiffer Vaccum modelo QMG 220, conectados en línea para verificar el estado estacionario del sistema y evaluar la estabilidad del catalizador durante la reacción.

2.3.3 Criterios de limitación difusional

Este tipo de ensayos son necesarios para descartar la influencia de los fenómenos de transporte por difusión sobre la actividad de un catalizador. Por lo tanto, el desarrollo de estos experimentos permitió determinar las condiciones de operación (masa de catalizador, tamaño de partícula, flujo de mezcla de reacción) que garanticen un estricto régimen cinético para obtener la velocidad de reacción [14,74,94].

2.3.3.1 Limitación difusional externa

Para descartar la influencia de fenómenos difusionales en la capa gaseosa externa, se realizaron ensayos catalíticos a diferentes flujos de mezcla (F) (entre 20 y 180 $mL \cdot min^{-1}$) manteniendo el tiempo de residencia (W/F) constante, a través de la variación de la masa de catalizador [95]. Para cada caso se determinó la conversión de CO a 125 °C y estos datos se graficaron con respecto al flujo de alimentación (Figura 2.3). De este modo, fue posible determinar

el flujo de alimentación de la mezcla de reacción que garantice la ausencia de problemas difusionales externos.

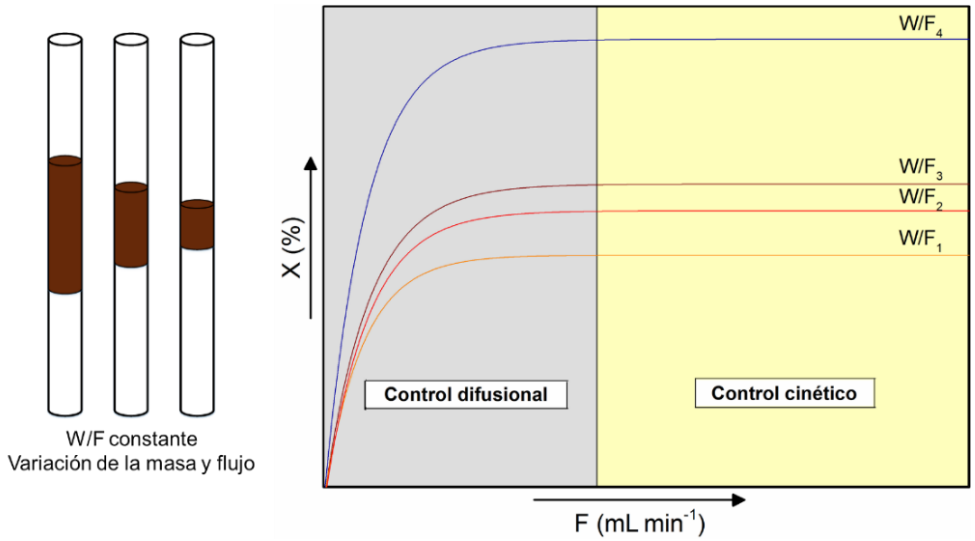

Figura 2.3. Criterio experimental para evaluar el efecto del transporte interfacial [96].

2.3.3.2 Limitación difusional interna

El criterio de limitación difusional interna consiste en evaluar la actividad catalítica de distintas muestras del catalizador con tamaños de partícula determinados, manteniendo constantes la temperatura y un flujo de mezcla en el que no existan limitaciones externas [94]. Un ejemplo del criterio delimitación difusional interna se ilustra en la Figura 2.4. De manera similar que en los ensayos de limitación difusional externa, se trabajó a una temperatura de 50 °C y se obtuvo la relación entre la conversión de CO en función del tamaño de partícula, para determinar las condiciones de operación que garanticen la ausencia de problemas de difusión interna.

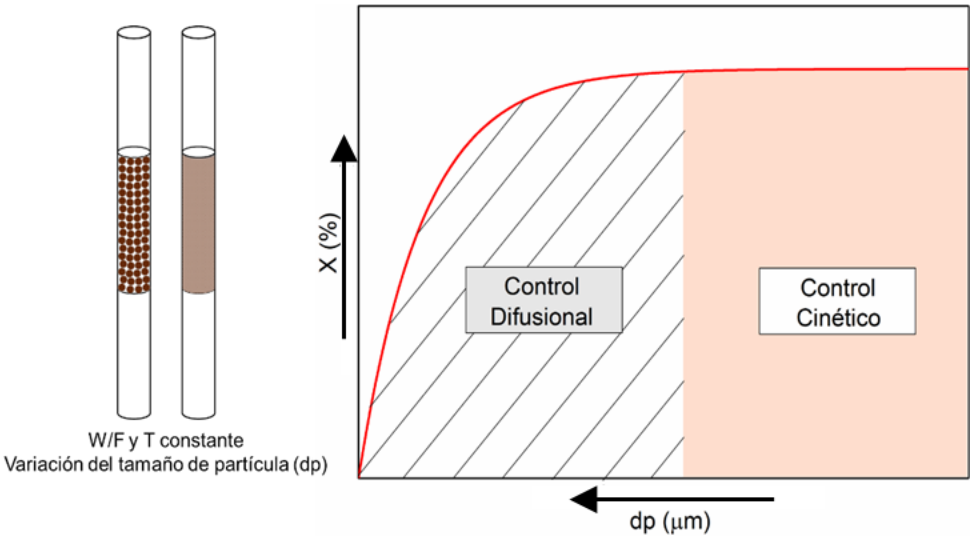

Figura 2.4. Criterio experimental para evaluar la limitación difusional interna o intrapartícula [94].

2.3.3.3 Criterio de Koros y Nowak

El criterio de Koros y Novak permitió verificar los resultados obtenidos con los ensayos de limitaciones difusionales. Este criterio difusional consiste en preparar distintas diluciones de una cantidad constante de catalizador un lecho inerte; para posteriormente determinar su actividad catalítica expresada en términos de frecuencia de conversión (TOF, por sus siglas en inglés *Turn Over Frequency*) en función de la velocidad espacial (GHSV) (Figura 2.5). La frecuencia de conversión o velocidad de reacción específica (TOF) corresponde a la velocidad de reacción por sitio activo del catalizador [96].

Después de la preparación, el catalizador fue presionado para formar una pastilla (pellet) sólida, la cual fue posteriormente triturada en pequeñas partículas. Posteriormente, se realizó un proceso de tamizado para seleccionar aquellas partículas que posean el tamaño adecuado, obtenido mediante el análisis de limitación difusional interna, explicado anteriormente.

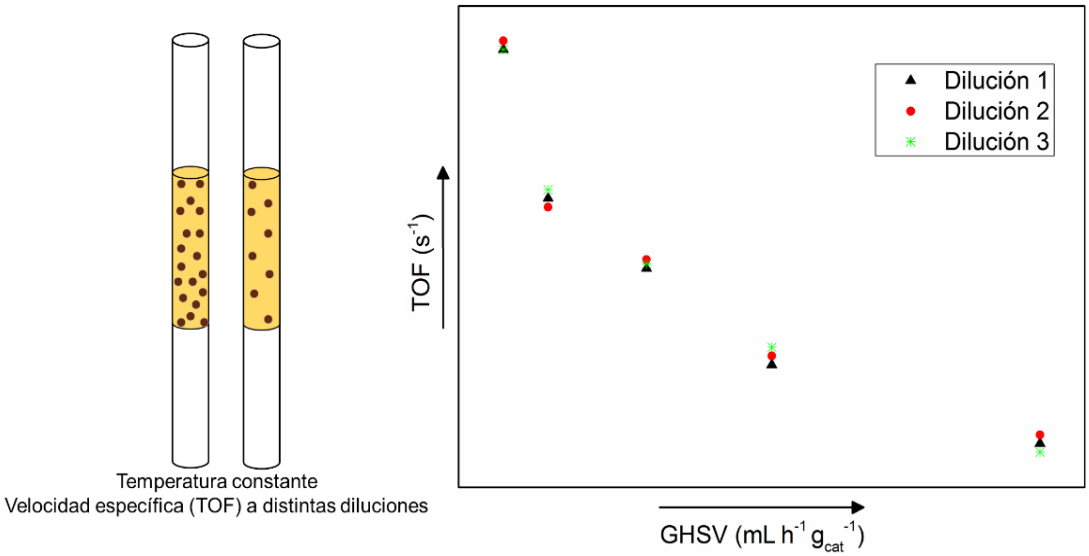

Figura 2.5. Criterio de Koros y Nowak para evaluar limitaciones difusionales [96].

A través del análisis de los resultados obtenidos en el gráfico de TOF vs. GHSV, fue posible verificar que la actividad catalítica medida es independiente de la dilución del catalizador, bajo condiciones en las que no se tengan problemas de difusión interna como externa [96].

2.3.4 Tratamiento de resultados

Para los ensayos cinéticos, se evaluó la actividad catalítica intrínseca de cada muestra a través de mediciones de TOF. Su valor se calcula mediante la ecuación 2.7 [74]:

$$\text{TOF } (s^{-1}) = \frac{r_{neta} \cdot M_{Pt}}{\varphi_{Pt} \cdot D_{Pt}} \left(\frac{\text{mol } CO_2}{\text{mol Pt}} \right) \tag{2.7}$$

Donde:

r_{neta}: velocidad neta de reacción (mol $CO_2 \cdot g_{cat}^{-1} \cdot s^{-1}$)
M_{Pt}: peso molecular de Pt (195 $g \cdot mol^{-1}$)
φ_{Pt}: fracción de Pt en el catalizador (wt%)
D_{Pt}: dispersión de Pt (%)

A su vez, la velocidad neta de reacción se determina mediante la ecuación de diseño de un reactor catalítico de flujo pistón (RPF) que se presenta a continuación:

$$\frac{W}{\dot{n}_{Ao}} = \int_0^X \frac{1}{r_{neta}(X)} \, dX \tag{2.8}$$

Donde:

W: masa de catalizador (g)
$\dot{n}_{Ao}$: flujo molar del reactivo A en corriente de alimentación ($mol \cdot s^{-1}$)
X: conversión del reactivo A en la reacción

En condiciones diferenciales (conversiones menores al 15 %), se asume que el comportamiento del reactor RPF es similar a un reactor perfectamente agitado. De este modo, para los ensayos experimentales se consideró que la velocidad de reacción es independiente de la composición de los reactantes en el lecho catalítico, e igual al valor de la salida de los reactantes, simplificando la ecuación (2.8) a la ecuación (2.9) [74].

$$r_{neta} = \frac{X_{CO} \cdot \dot{n}_{COo}}{W_{catalizador}} \tag{2.9}$$

Por otra parte, para evaluar la actividad de cada catalizador en la reacción PROX, se determinaron los valores de conversión de CO (X_{CO}) y selectividad de O_2 para la formación de CO_2 (S_{CO_2}) en el intervalo de temperatura indicado en la sección 2.3.2.

Para el cálculo de estos parámetros se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$X_{CO} = \frac{n_{CO}^{entrada} - n_{CO}^{salida}}{n_{CO}^{entrada}} \cdot 100 \tag{2.10}$$

$$S_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}{}^{salida}}{n_{CO_2}{}^{salida} - n_{H_2O}{}^{salida}} \cdot 100 \qquad (2.11)$$

Donde “n” representa el número de moles de la especie CO, O_2 o CO_2.

3. EFECTO DE LA CARGA ELECTROSTÁTICA DE MO_x EN LOS SOPORTES MO_x/TiO_2

En este capítulo se detallan los resultados y discusión obtenidos con respecto a la caracterización fisicoquímica de los soportes MO_x/TiO_2 preparados mediante el método de humedad incipiente. Para esto se han utilizado las técnicas de determinación de área superficial BET, Difracción de Rayos X y determinación del punto de carga cero (PZC) para los soportes TiO_2, FeO_x/TiO_2 y CoO_x/TiO_2. Además, se estudió el efecto de la carga electrostática del co-soporte MO_x en relación al PZC y a la capacidad de adsorción de Pt a diferentes condiciones de pH. Los resultados se muestran a continuación.

3.1 Caracterización de los soportes TiO_2, FeO_x/TiO_2 y CoO_x/TiO_2

A continuación, se indican algunas características físicas y estructurales de los soportes TiO_2, FeO_x/TiO_2 y CoO_x/TiO_2 empleados para la síntesis de los catalizadores basados en Pt.

3.1.1 Área superficial y PZC

Se analizó el efecto de la variación de la temperatura de calcinación de los soportes, con respecto al área específica y del PZC de cada muestra. Para este caso, se trabajó a una temperatura de calcinación de 400 y 600 °C. Asimismo, se utilizó como soporte base TiO_2 (P25) y se sintetizaron los soportes compuestos 10% Fe/TiO_2 y 10% Co/TiO_2 por impregnación por humedad incipiente. Los resultados del área superficial BET y el PZC de los soportes se presentan en la Tabla 3.1.

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 3.1, se observa que existe una ligera disminución del área específica del soporte con el aumento de la temperatura de calcinación de 400 a 600 °C, generada por la sinterización de cristalitos metálicos depositados en el soporte. Como era de esperarse, el área específica de los soportes MO_x/TiO_2 resultó ser menor en relación a la del soporte base, lo cual está relacionado con la impregnación de partículas del óxido del metal de transición sobre los poros de la superficie de TiO_2.

Tabla 3.1. Área específica y PZC de los soportes TiO_2, FeO_x/TiO_2 y CoO_x/TiO_2.

Muestra	Tratamiento	Área específica (m^2/g)	PZC
TiO_2 (P25)	-	56.0	5.2
TiO_2 (P25)	Calcinación a 400 °C	55.5	5.2
TiO_2 (P25)	Calcinación a 600 °C	50.8	5.0
10% Fe/TiO_2 (P25)	Calcinación a 400 °C	44.5	5.4
10% Fe/TiO_2 (P25)	Calcinación a 600 °C	35.5	5.0
10% Co/TiO_2 (P25)	Calcinación a 400 °C	47.6	5.4
10% Co/TiO_2 (P25)	Calcinación a 600 °C	35.5	5.0

Por otra parte, se evidencia una leve disminución del PZC de las muestras con respecto a la variación de la temperatura de calcinación. Este hecho puede estar relacionado con la transformación de fases de los componentes del soporte y con el aumento de tamaño de cristalitos de los óxidos metálicos depositados sobre TiO_2. Por consiguiente, al aumentar la temperatura de calcinación, se pueden formar grandes partículas de estos óxidos, lo cual resulta en que la mayor parte de la superficie expuesta del catalizador sea la del soporte base; generando así, un predominio de la carga electrostática de TiO_2 en el sistema y por lo tanto en el valor del PZC del soporte compuesto.

3.1.2 Punto de carga cero (PZC)

De acuerdo a la Tabla 1, si se comparan los PZCs de los soportes compuestos con los valores del PZC medido tanto para TiO_2, como para cada uno de los co-soportes (6.9 y 7.6 para muestras comerciales de Fe_2O_3 y Co_3O_4, respectivamente), se puede observar un ligero incremento del PZC al depositar un material de mayor PZC sobre TiO_2. Sin embargo, este incremento es muy pequeño, probablemente debido a la alta contribución de la carga electrostática superficial de TiO_2 [27]. Este hecho puede estar relacionado con la concentración del metal de transición, que en este caso fue del 10%. Con el propósito de tener mayor información al respecto, se prepararon soportes MO_x/TiO_2 con diferente concentración de metal y se midió su PZC.

En la Figura 1 se representa el comportamiento del PZC de los soportes MO_x/TiO_2 preparados a distintas concentraciones de metal. Es posible observar el incremento del PZC de los soportes MO_x/TiO_2 con el aumento de la concentración de FeO_x y CoO_x para cada uno de los casos. Este comportamiento ha permitido ratificar la consideración que la carga electrostática superficial de cada componente del soporte es diferente. Esto a su vez, ha permitido inducir que pueden generarse distintos fenómenos de adsorción electrostática,

de acuerdo al pH de síntesis y a la naturaleza del precursor metálico que se utilice [26,75,97].

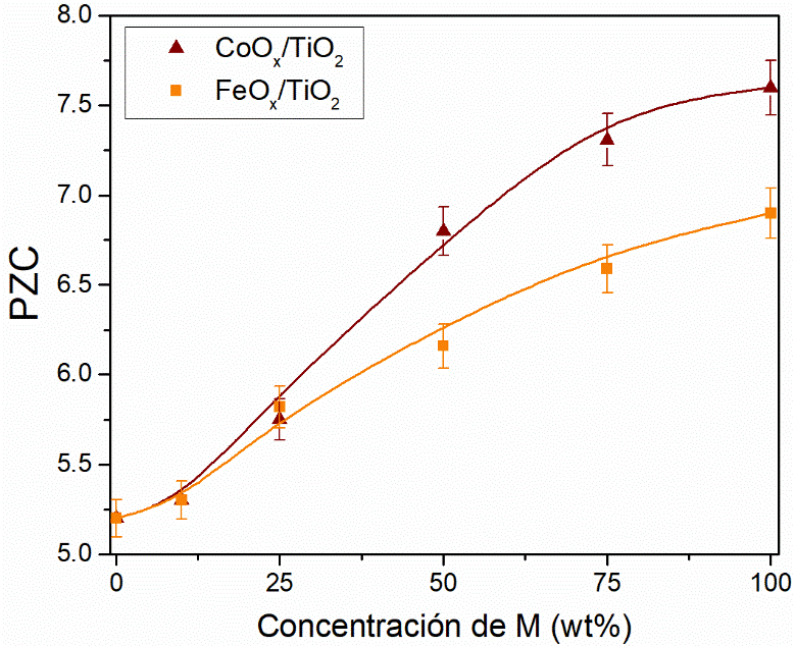

Figura 3.1. Efecto de la concentración de Fe y Co sobre el PZC de los soportes Pt/FeO_x/TiO_2 y Pt/CoO_x/TiO_2 calcinados a 400 °C.

En la Figura 1 se representa el comportamiento del PZC de los soportes MO_x/TiO_2 preparados a distintas concentraciones de metal. Es posible observar el incremento del PZC de los soportes MO_x/TiO_2 con el aumento de la concentración de FeO_x y CoO_x para cada uno de los casos. Este comportamiento ha permitido ratificar la consideración que la carga electrostática superficial de cada componente del soporte es diferente. Esto a su vez, ha permitido inducir que pueden generarse distintos fenómenos de adsorción electrostática, de acuerdo al pH de síntesis y a la naturaleza del precursor metálico que se utilice [26,75,97].

3.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 3.1 se muestra los difractogramas de las muestras de TiO_2 (P25) antes y después del tratamiento de calcinación a 400 y 600 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

A partir del difractograma de la Figura 3.2, se determinaron los peaks de difracción de cada una de las fases estructurales de TiO_2. Se detectaron principalmente las fases de anatasa (101), (004) y (200) en los ángulos de difracción 2θ de 25.4°, 37.9° y 48.1°, respectivamente. Mientras

que para el caso de TiO_2 rutilo los principales peaks detectados se encontraron en 2θ = 27.5° (110), 36.1° (101) y 54.4° (211) [18].

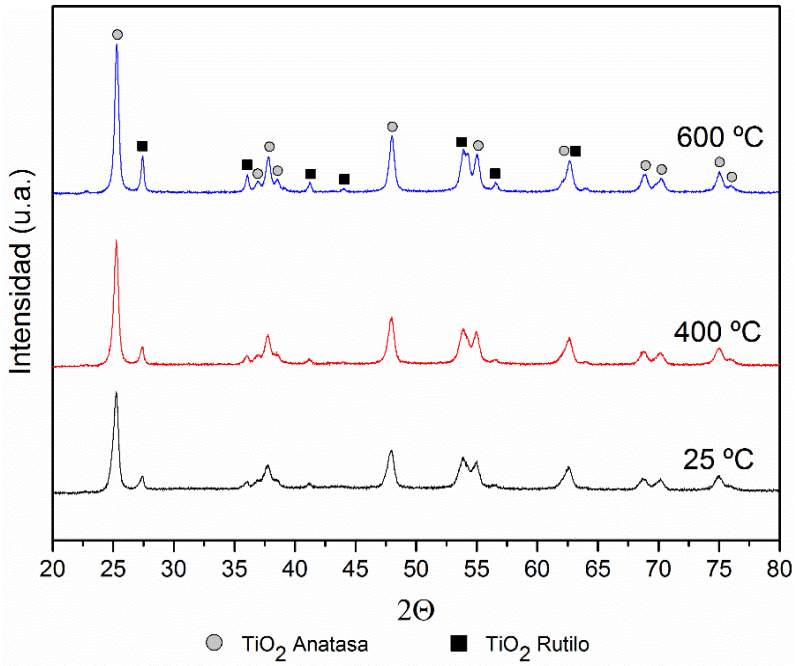

Figura 3.2. DRX de las muestras de TiO_2 (P25) antes y después de la calcinación a 400 y 600 °C.

Asimismo, se determinó la composición de fases cristalinas de TiO_2 mediante el uso de las ecuaciones 2.1 y 2.2, la cual se muestra en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Composición de fases cristalinas de TiO_2 (P25) antes y después de la calcinación.

Tratamiento	**Fase cristalina**	
	% Anatasa	**% Rutilo**
-	87.4	12.6
Calcinación a 400 °C	86.5	13.5
Calcinación a 600 °C	78.3	21.7

La composición másica de la anatasa y rutilo varió en función de la temperatura de calcinación. Se ha reportado que la transición de fases anatasa a rutilo comienza a partir de los 500 °C; sin embargo el efecto de la temperatura es mayor a partir de los 700 °C [68,86]. De este modo, se evidencia que existe un incremento del 10% de la fase rutilo al calcinar la muestra a 600°C, mientras que al calcinar a 400 °C no se generó la transformación de fases de la muestra TiO_2 (P25).

Cabe mencionar que cada una de las fases de TiO_2 pueden comportarse de manera distinta en un sistema catalítico, debido a las diferencias existentes en la probabilidad de recombinación de

carga, la brecha de banda prohibida (*band-gap*) y en la afinidad adsortiva entre cada fase cristalina del material [99].

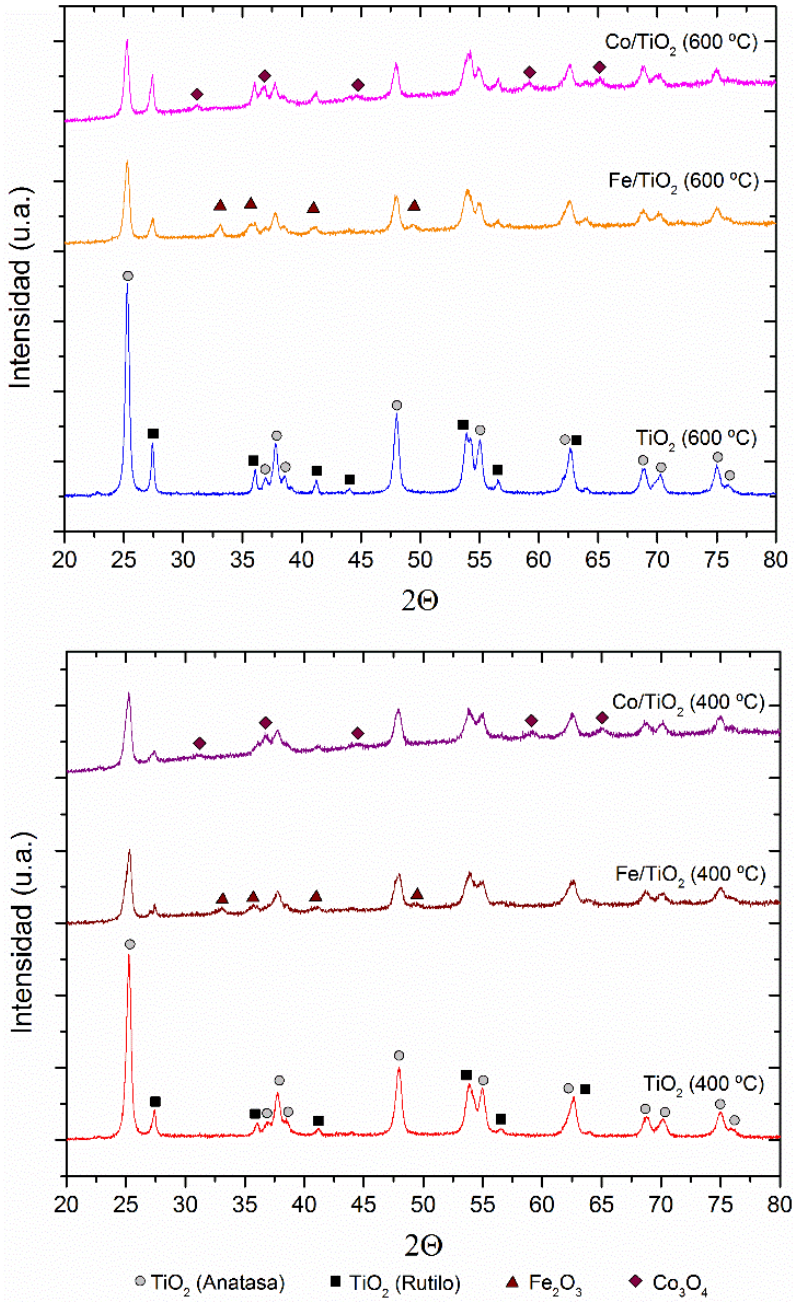

Figura 3.3. DRX de las muestras de CoO_x/TiO_2 y FeO_x/TiO_2 calcinadas a 400 °C y 600 °C.

Por otra parte, se obtuvieron los difractogramas de los soportes CoO_x/TiO_2 y FeO_x/TiO_2 antes y después del tratamiento de calcinación a 400 y 600 °C, los cuales se muestran en la Figura 3.3. En estos difractogramas, se pueden distinguir los peaks de difracción de los óxidos de los metales depositados sobre TiO_2, lo que permite sugerir que la dispersión de los óxidos de Co y de Fe es baja. Particularmente, se observan los peaks de difracción del óxido férrico (Fe_2O_3) para

el caso del soporte FeO_x/TiO_2 y los peaks correspondientes a óxidos de cobalto (Co_3O_4) para el soporte CoO_x/TiO_2 [100].

Mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.3) y las ecuaciones 2.1 y 2.2, se determinaron los tamaños de cristalito de los óxidos metálicos de Co y Fe; y, las fracciones de fase cristalina que conforman los soportes compuestos CoO_x/TiO_2 y FeO_x/TiO_2. Estos valoren se resumen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Composición de fases cristalinas de TiO_2 en los soportes MO_x/TiO_2 calcinados a 400 y 600 °C

Muestra	Tratamiento	Fase cristalina		Tamaño de cristalito (nm)
		% Anatasa	% Rutilo	
CoO_x/TiO_2 (P25)	Calcinación a 400 °C	85.7	14.3	9.0
CoO_x/TiO_2 (P25)	Calcinación a 600 °C	63.5	36.5	14.0
FeO_x/TiO_2 (P25)	Calcinación a 400 °C	85.2	14.8	10.0
FeO_x/TiO_2 (P25)	Calcinación a 600 °C	78.2	21.8	23.0

De acuerdo con los resultados de la Tabla 3.3, se puede observar que el tamaño de cristal de las especies oxidadas de Co y Fe soportadas en TiO_2 (tamaños mayores que 9 nm) es directamente proporcional al incremento de la temperatura de calcinación. El cambio en el tamaño de cristalito se debe al fenómeno de sinterización que ocurre a una temperatura superior a 400 °C y puede generar la aglomeración de partículas de los óxidos metálicos lo cual resulta en una menor dispersión de las mismas.

Por otra parte, las diferencias en las composiciones de cada fase estructural de TiO_2 puede generar cambios en las propiedades fisicoquímicas de TiO_2. Además, se evidencia que existe la interacción entre el óxido metálico y la estructura cristalina el soporte de TiO_2. Particularmente, la presencia de Co acelera la transformación de fases cristalinas de TiO_2 de anatasa a rutilo; mientras que la presencia de Fe inhibe la rutilación del soporte base.

De esta forma, se ha logrado analizar el efecto de la temperatura de calcinación de los soportes en la transformación de fases de TiO_2 y el efecto de la concentración de MO_x con respecto al comportamiento del PZC de los soportes compuestos. Se ha determinado que la temperatura de calcinación de 400 °C es la más adecuada para la preparación de los soportes debido a que, bajo estas condiciones, se evita la transformación de fases de TiO_2 durante su síntesis. Asimismo, para tener un tamaño de partícula TiO_2 mayor en relación al tamaño de cristalito de MO_x, se ha decidido que el uso de una concentración de 10% de metal de transición es el más adecuado; donde, a pesar de no existir diferencias significativas entre los valores promedio del PZC de TiO_2 y los soportes MO_x/TiO_2, se pueden generar distintos comportamientos relacionados a la adsorción de Pt y al pH de síntesis, como se presenta en la sección 3.1.2.

3.2 Efecto del pH en la adsorción del precursor de Pt en TiO_2, FeO_x/TiO_2 y CoO_x/TiO_2

En la tabla 3.1, se muestra que se obtuvo un valor del PZC para TiO_2 de 5.2 y que el PZC de las muestras comerciales de Fe_2O_3 y Co_3O_4, son 6.9 y 7.6, respectivamente. Con estos antecedentes, se analizó el consumo de Pt en el proceso de adsorción electrostática en un rango de pH entre 3 y 9, utilizando una solución precursora de carácter aniónico (CPA) y una solución de carácter catiónico (PTA). El consumo de la cantidad de Pt depositada en TiO_2 luego de la síntesis por adsorción electrostática se resume en la Figura 3.3, donde Γ_{Pt} representa la densidad superficial de Pt en el catalizador indicada en la Ecuación 2.4.

De acuerdo a la Figura 3.4, se logró alcanzar la mayor densidad superficial de Pt al trabajar a un pH de 9.0 para el caso de la solución catiónica (PTA); mientras que para la solución aniónica (CPA), se obtuvo el mayor consumo de Pt sobre TiO_2 a un pH de síntesis de 3.0. No se estudió la adsorción de Pt a valores de pH inferiores a 3.0 y superiores a 9.0 ya que, en estas condiciones, prevalece el control de la fuerza iónica ejercida por los agentes reguladores de pH. Esto genera un efecto inhibidor en el sistema que dificulta la adsorción de Pt en el soporte, provocado por una disminución de la constante de adsorción en equilibrio [59,63,67,101]. Además, se ha reportado que a condiciones de pH menores a 2.5 se tiene la degradación de TiO_2, lo cual cambiaría la composición y las propiedades fisicoquímicas del catalizador [15,26].

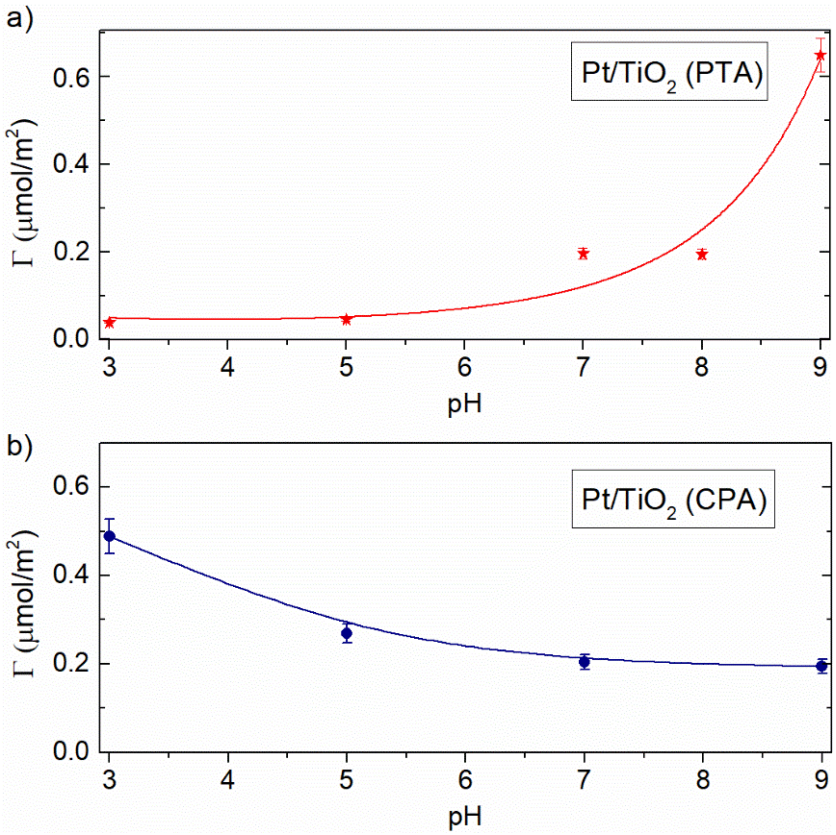

Figura 3.4. Densidad superficial de Pt en función del pH del sistema (SL= 500 $m^2 \cdot L^{-1}$) para a) PTA sobre TiO_2, b) CPA sobre TiO_2.

Los resultados obtenidos en la Figura 3.4 concuerdan con lo propuesto por Brunelle y colaboradores y más tarde por Regalbuto y colaboradores, quienes indicaron que la adsorción electrostática depende de la carga superficial del soporte y del pH de medio electrolítico donde se encuentre inmerso el material [24,27]. Se evidenció que es posible adsorber una mayor concentración de metal en un medio ácido, al trabajar con un precursor aniónico; y, en un medio básico al trabajar con soluciones precursoras catiónicas. Para el caso particular del sistema Pt/TiO_2, el pH óptimo del sistema fue de 9.0 y se utilizó una solución precursora de Pt de carácter catiónico (PTA). Mientras que, al emplear un precursor de carácter aniónico (CPA), se evidenció una mayor adsorción del metal sobre el soporte a un pH de 3, teniendo en cuenta que el PZC de TiO_2 es de 5.2 (Tabla 3.1).

Debe considerarse que la medida del PZC representa un promedio de la carga superficial, la cual está dominada por el soporte ya que la fase activa está en una concentración más baja. La diferencia entre los PZC promedio de los componentes del soporte compuesto (soporte base y co-soporte), se refleja en el ligero aumento del PZC de MO_x/TiO_2 (PZC=5.4) en relación al obtenido para TiO_2 (PZC=5.2). Esta diferencia entre los PZC de los componentes del soporte permite sugerir que es factible emplear el método adsorción electrostática para obtener catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ y $Pt/CoO_x/TiO_2$ con alta dispersión, teniendo en cuenta que la carga electrostática local en la superficie MO_x puede ser diferente que la carga promedio de MOx/TiO2, dependiendo del pH de síntesis.

En este tipo de sistemas, la superficie del soporte puede estar cargada positiva o negativamente dependiendo del pH del medio en el que se encuentre inmerso el sólido. Así, para la síntesis de catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ por SEA, la carga del soporte base (TiO_2) será negativa en condiciones de pH mayores a 5.2, mientras que la carga del co-soporte (MO_x), será positiva. Por lo tanto, al emplear un precursor aniónico, puede existir el predominio para la adsorción en los sitios superficiales del co-soporte (FeO_x o CoO_x). Mientras que, al emplear una sal precursora de carácter catiónico, la adsorción de Pt se efectuará mayoritariamente sobre los sitios superficiales del soporte base (TiO_2). Con estos antecedentes, se utilizó CPA como precursor metálico (sal aniónica) y se desarrolló el análisis de la adsorción Pt en los soportes compuestos FeO_x/TiO_2 y CoO_x/TiO_2 en un rango de pH de 3.0 a 9.0, que se indica en la Figura 3.5.

La mayor adsorción de Pt sobre los soportes CoO_x/TiO_2 y FeO_x/TiO_2 se desarrolla a valores de pH de 3.0 y 4.0, respectivamente. Bajo estas condiciones, tanto la superficie del soporte base TiO_2 como la del co-soporte MO_x tienden a protonarse. Sin embargo, puede existir un predominio de la carga electrostática del co-soporte al trabajar a un pH de síntesis más distinto que el de su PZC. De este modo, se puede esperar que la mayor proporción de metal se encuentre sobre el co-soporte y no sobre el soporte base, debido al distinto grado de atracción electrostática que posee cada componente. Este es el caso desarrollado por Feltes y colaboradores, quienes estudiaron la adsorción electrostática selectiva de manganeso sobre Co_3O_4/TiO_2 e indicaron que puede existir la preferencia para la adsorción del metal sobre dos óxidos dependiendo de la carga que posea cada

componente [26]. Sin embargo, en este estudio se utilizó $[MnO_4]^-$ como precursor metálico y se evaluó el comportamiento catalítico de los materiales en la reacción de Fischer-Tropsch.

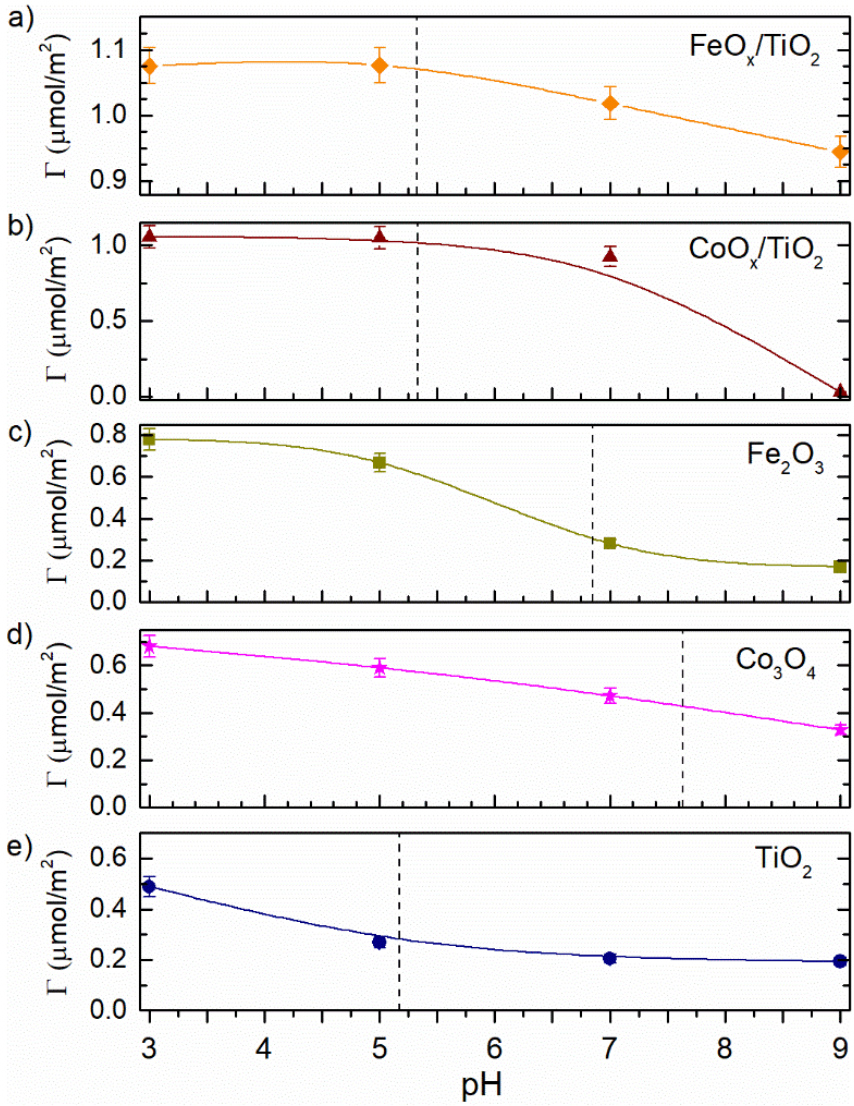

Figura 3.5. Densidad superficial de Pt en función del pH de síntesis (SL= 500 $m^2 \cdot L^{-1}$, precursor: CPA) para a) FeO_x/TiO_2, b) CoO_x/TiO_2 c) Fe_2O_3, d) Co_3O_4 y e) TiO_2.

La Figura 3.5 muestra la capacidad de adsorción de Pt tanto para los soportes TiO_2, CoO_x/TiO_2, FeO_x/TiO_2 como para los co-soportes Fe_2O_3 y Co_3O_4. Estos resultados concuerdan con lo reportado en literatura [23,27,63,75], al observar que se genera la mayor adsorción de Pt a condiciones de pH inferiores al PZC de los soportes, usando un complejo metálico de carácter aniónico. Adicionalmente, se evidencia un incremento de la capacidad de adsorción de Pt al emplear los soportes MO_x/TiO_2, en relación al soporte TiO_2. Este comportamiento se debe a que los óxidos metálicos FeO_x y CoO_x pueden incrementar la concentración de grupos hidroxilo (–OH) en el soporte, generando, por lo tanto, una mayor superficie disponible para el fenómeno de adsorción electrostática. Esto es reflejado en el mayor consumo de Pt de la solución acuosa de CPA sobre los soportes MO_x/TiO_2 en comparación con el obtenido para TiO_2.

3.3 Conclusiones

El punto de carga cero de los soportes compuestos depende de la concentración de co-soporte depositado en TiO_2. Al depositar una concentración de MO_x (M = Co o Fe) mayor que 10%, se observó un incremento del PZC promedio del soporte compuesto en comparación con el obtenido con TiO_2, debido al aporte de las propiedades electrostáticas de MO_x en la superficie del nuevo material formado.

La capacidad de adsorción de Pt sobre soportes TiO_2 y MO_x/TiO_2 depende de las condiciones de la naturaleza del complejo metálico y el pH utilizado durante la síntesis por adsorción electrostática. Para el soporte base TiO_2, la mayor capacidad de adsorción se obtuvo al trabajar a un pH de 9.0 utilizando un complejo de Pt de carácter catiónico (PTA). Mientras que al emplear el complejo aniónico CPA, la mayor capacidad de adsorción se alcanzó al trabajar a valores de pH inferiores al PZC de los soportes TiO_2 y MO_x/TiO_2.

La presencia de especies oxidadas de cobalto o hierro sobre óxido de titanio, ha permitido mejorar la capacidad de adsorción de Pt durante la síntesis por adsorción electrostática, debido a la presencia de una mayor cantidad de grupos hidroxilo sobre la superficie del soporte compuesto.

4. EFECTO DEL pH DE SÍNTESIS EN EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE $Pt/MO_x/TiO_2$ EN LA REACCIÓN PROX

Luego de la síntesis de los catalizadores Pt/TiO_2, $Pt/CoO_x/TiO_2$ y $Pt/FeO_x/TiO_2$, se procedió a analizar si las condiciones de las etapas de pretratamiento son las adecuadas para descomponer las sales precursoras de Pt. Para esto, se llevaron a cabo análisis termogravimétricos (TGA) en una atmósfera de N_2 para analizar la estabilidad térmica de los catalizadores hasta 700 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Además, se realizaron los ensayos TGA de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ calcinados a 200 °C y reducidos a 100 °C, y calcinados a 300 °C y reducidos a 100 °C, obteniendo los resultados que se indican en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Análisis de la estabilidad térmica de los catalizadores previamente calcinados y reducidos.

Muestra	Etapas de pretratamiento	Variación de la masa (%)
$Pt/CoO_x/TiO_2$	Calcinación a 200 °C y Reducción a 100 °C	1.7
$Pt/CoO_x/TiO_2$	Calcinación a 300 °C y Reducción a 100 °C	1.3
$Pt/FeO_x/TiO_2$	Calcinación a 200 °C y Reducción a 100 °C	1.0
$Pt/FeO_x/TiO_2$	Calcinación a 300 °C y Reducción a 100 °C	0.8
Pt/TiO_2	Calcinación a 200 °C y Reducción a 100 °C	1.0
Pt/TiO_2	Calcinación a 300 °C y Reducción a 100 °C	0.9

En todos los casos, se obtuvieron valores del 1 % de variación de la masa de cada muestra luego de completar el calentamiento en atmósfera inerte. Esto indica que las condiciones de pretratamiento establecidas permiten la descomposición de los ligandos de las sales precursoras de Pt para obtener catalizadores térmicamente estables. Este comportamiento también ha sido reportado en distintos trabajos referentes a catalizadores de Pt, utilizando H_2PtCl_6 (CPA) como precursor metálico [58,102–105]. Además, se realizaron análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) y XPS, en donde no se detectó la presencia de Cl, verificando, por tanto, que las condiciones de pretratamiento (temperatura de calcinación de 200 y 300 °C y temperatura de reducción a 100 °C con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min) son adecuadas para descomponer el precursor de Pt en cada uno de los catalizadores que se presentarán a continuación.

4.1 Actividad catalítica global

Considerando que el pH de síntesis puede ejercer un efecto significativo en la actividad catalítica de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ en la reacción PROX, se han preparado catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ y $Pt/FeO_x/TiO_2$ mediante el método de adsorción electrostática en un rango de pH comprendido entre 3.0 y 8.0. Se llevó acabo el análisis de la actividad catalítica de cada uno de estos materiales, que fueron previamente calcinados a 200 °C y reducidos en H_2 a 100 °C con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. Los resultados obtenidos se indican a continuación.

4.1.1 Catalizadores Pt/TiO_2

Previo al estudio de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$, se llevó a cabo el análisis de la actividad catalítica del catalizador Pt/TiO_2 sintetizado por SEA a un pH de 3.0, para correlacionar el efecto promotor que pueda generarse por la presencia de óxidos de Co y Fe en la reacción PROX. Los resultados de conversión de CO (X_{CO}) y selectividad hacia CO_2 (S_{CO_2}) obtenidos con el catalizador Pt/TiO_2 calcinado a 200 °C y reducido a 100 °C se muestran en la Figura 4.1.

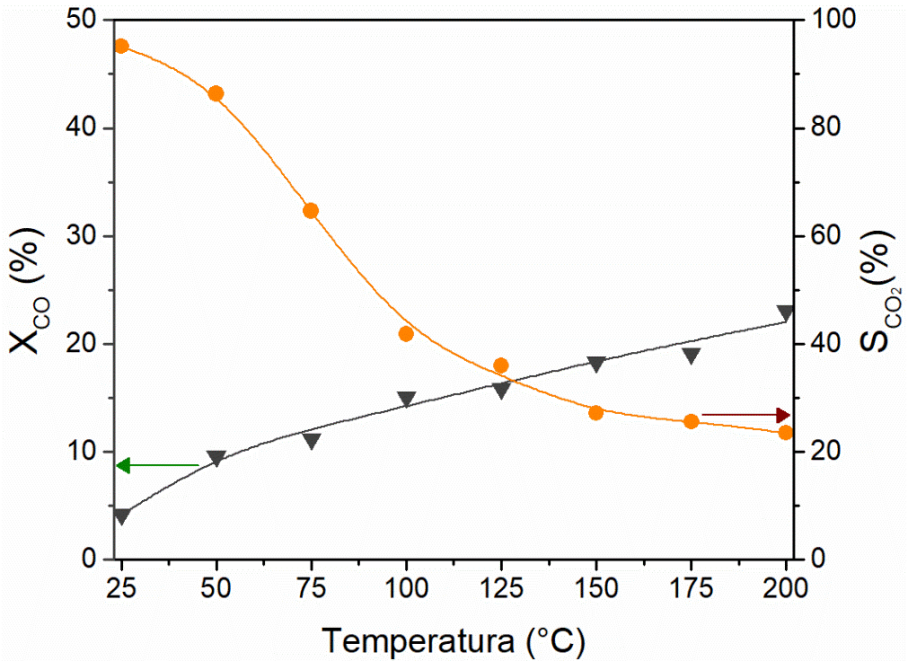

Figura 4.1. Conversión de CO y Selectividad hacia CO_2 en función de la temperatura para el catalizador Pt/TiO_2 calcinado a 200 °C (pH = 3.0).

Se puede observar que la máxima conversión de CO fue cercana al 22% con una baja selectividad hacia CO_2 cercana al 20% a 200 °C. A pesar de ser un catalizador de Pt, la actividad catalítica es muy baja, lo cual puede estar relacionado con la alta concentración de H_2 presente en la mezcla de reacción (60% H_2). Por otra parte, al incrementar la temperatura de reacción, se evidencia una disminución considerable de la selectividad hacia CO_2. Este comportamiento está relacionado con la competencia por los mismos sitios activos entre CO e H_2, que, a su vez, resulta en la formación de CO_2 y H_2O, respectivamente. Este resultado ha sido reportado por Alexeev y colaboradores, quienes han observado una baja actividad catalítica y selectividad en catalizadores Pt/TiO_2 previamente tratados a similares condiciones de calcinación y reducción [45]. En este caso, la presencia de TiO_2 no ha tenido un efecto promotor en la superficie y por tanto, no ha existido de la generación de vacancias de oxígeno y distintos grados de interacción metal-soporte que favorezcan la formación de sitios catalíticos específicos para la activación de O_2 [33].

4.1.2 Catalizadores Pt/CoO_xTiO_2

Con los antecedentes presentados en la sección 4.1.1, se ha evaluado el efecto de la presencia de especies oxidadas de Co y el pH de síntesis en la actividad de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ utilizados en la reacción PROX. En la Figura 4.2 se muestra la conversión de CO durante la reacción PROX en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$, en un rango de temperatura entre 25 y 200 °C. Se pueden observar diferentes comportamientos catalíticos durante la reacción PROX al variar el pH de síntesis de los catalizadores. El catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizado a un pH de 6.0 mostró la mayor conversión de CO (X_{CO} = 82%); mientras que los catalizadores sintetizados a valores de pH de 3 y 8, únicamente alcanzaron conversiones cercanas a 50% a una temperatura de reacción de 125 °C.

De acuerdo a la Figura 4.2, el pH de síntesis genera diferencias en el comportamiento catalítico de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$. Como se indicó en la sección 3.1, el pH de síntesis puede modificar la naturaleza de los grupos hidroxilo (−OH) del soporte, dependiendo del PZC de sus componentes [26,97]. Para el caso del soporte CoO_x/TiO_2, a condiciones de pH comprendidas entre 5.2 y 7.9, el soporte base (TiO_2) y el co-soporte (CoO_x) poseen distinta carga electrostática, lo cual favorece a la adsorción preferencial de Pt sobre CoO_x, utilizando un precursor metálico de carácter aniónico. Esto conduce a la formación de zonas de íntimo contacto entre Pt y Co, que pueden producir un efecto promotor para la reacción PROX a través de la generación de diferentes sitios activos para la adsorción y reacción de CO y O_2 [106].

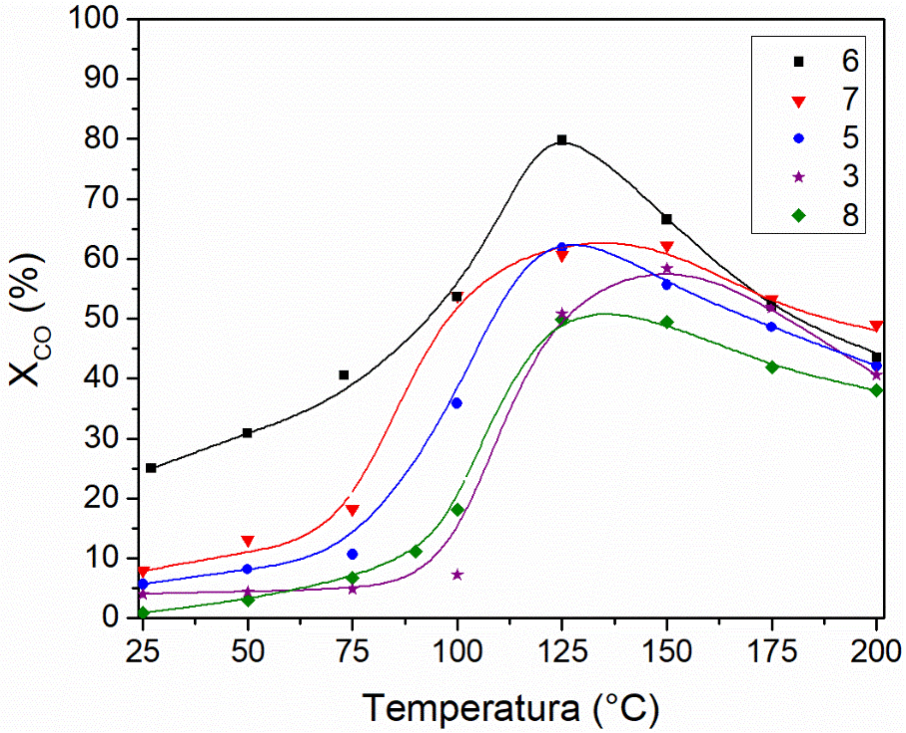

Figura 4.2. Conversión de CO en función de la temperatura para catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados por SEA a diferente pH de síntesis (pH = 3.0 − 8.0).

A pesar de tener la máxima capacidad de adsorción de Pt, los catalizadores sintetizados a un pH de 3.0 presentaron una baja conversión en relación a los catalizadores sintetizados a condiciones de pH entre 5.0 y 7.0. Esto ha permitido sugerir que el efecto promotor es producido por la formación de zonas de íntimo contacto Pt-CoO_x generadas a partir de una adsorción electrostática preferencial de CPA sobre los iones hidroxilo protonados de la superficie de CoO_x [107,108].

Adicionalmente, se puede apreciar una baja conversión de CO al emplear el catalizador sintetizado a un pH de 8. Bajo estas condiciones de síntesis, tanto la superficie del soporte-base (TiO_2) como la del co-soporte (CoO_x), poseen la misma carga electrostática que el complejo aniónico de Pt (CPA). Esto genera la repulsión electrostática entre las cargas de los componentes del soporte y el precursor metálico [27], que a su vez promueve la adsorción aleatoria del Pt sobre la toda la superficie del soporte y disminuye la capacidad de adsorción del metal sobre CoO_x y por tanto, la actividad del catalizador en la reacción PROX.

J. R. Regalbuto y colaboradores han denominado como “adsorción electrostática selectiva” al método de preparación de catalizadores en el que se utiliza un soporte conformado por dos materiales con distinto PZC, a un pH de síntesis en el que se tiene la mayor capacidad de adsorción [26,109]. Si bien, el grupo de investigación de Regalbuto ha innovado dicho proceso, la mayoría de sus trabajos únicamente se ha centrado en la síntesis de catalizadores y no en su aplicación en una reacción específica. Además, a pesar de ser una técnica de preparación conocida, no se ha empleado el método de adsorción electrostática para obtener catalizadores de Pt soportado en óxidos compuestos del tipo MO_x/TiO_2.

En este trabajo se ha demostrado que, las condiciones de pH inferior al PZC de los componentes del soporte no necesariamente aseguran una adsorción electrostática selectiva. Estas condiciones de síntesis únicamente permiten tener una mayor capacidad de adsorción; sin embargo, la selectividad en la adsorción del precursor metálico no es selectiva debido a que ambos componentes del soporte poseen la misma naturaleza de carga electrostática. Este fenómeno puede confirmarse a través del estudio de la actividad catalítica de un material en una reacción, donde la presencia de zonas de íntimo contacto entre dos metales (como Pt-M) o un metal con un óxido (como Pt-MO_x) genere un efecto promotor en el catalizador. Este puede ser el caso de la presencia de zonas de íntimo contacto Pt-CoO_x en la reacción PROX.

Por lo tanto, bajo condiciones de pH inferiores a los PZC de los dos componentes del soporte, no sería apropiado llamar al método de síntesis como “adsorción electrostática selectiva”. En ese caso, sería conveniente utilizar el término “adsorción preferencial”, ya que ambos componentes del soporte poseen el mismo tipo de carga, pero diferente intensidad. Esta, a su vez, depende del valor de PZC de cada uno de los componentes del soporte. Así, al trabajar a un pH

más alejado del PZC de un material, la fuerza de atracción o repulsión electrostática será mayor que la del componente cuyo PZC sea cercano al pH de síntesis [25,26,91].

También se obtuvieron los resultados correspondientes a la selectividad hacia la conversión de CO_2 en la reacción PROX de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a distintas condiciones de pH. En la Figura 4.3, se observa que los catalizadores sintetizados a un pH comprendido entre 5.0 y 7.0 presentaron la mayor selectividad hacia CO_2, en comparación a los preparados a valores de pH de 3.0 y 8.0.

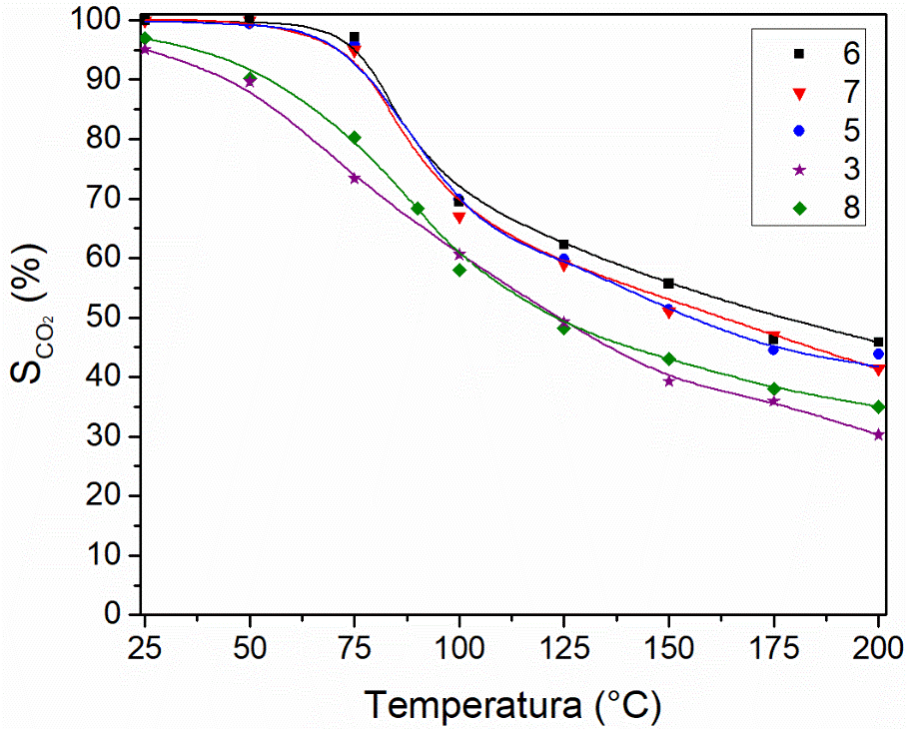

Figura 4.3. Selectividad hacia CO_2 en función de la temperatura para catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados por SEA a diferente pH de síntesis (pH = 3.0 − 8.0).

De manera similar que la conversión de CO, el comportamiento de la selectividad hacia CO_2 puede estar relacionado con la concentración de sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ en la superficie del catalizador. Como se explicó anteriormente, a valores de pH comprendidos entre los PZC de los soportes, se puede favorecer la adsorción selectiva de CPA sobre partículas oxidadas de Co, debido a la diferencia de carga electrostática entre los componentes del soporte [25,27]. A su vez, la formación de las especies $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ conduce a la generación de sitios activos para la adsorción de O_2, permitiendo, por lo tanto, mejorar la conversión de CO como la selectividad hacia la formación de CO_2.

Adicionalmente, en la Figura 4.3 se observa una disminución considerable de la selectividad hacia CO_2 a temperaturas superiores a 75 °C, debido a la competencia generada por la

adsorción CO e H_2 sobre los sitios activos de Pt. Esto, a su vez, conduce a la competencia entre las reacciones de oxidación de CO e H_2, en donde, esta última es favorecida al trabajar a altas temperaturas altas [30].

Con estos resultados se ha podido demostrar que es posible obtener catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$, en los que el efecto del pH de síntesis permita generar la formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ que actúen como agentes promotores de la reacción PROX, mejorando la conversión de CO y la selectividad hacia la formación de CO_2.

4.1.3 Catalizadores Pt/FeO_xTiO_2

Con el objeto de determinar el efecto del pH de síntesis en la actividad catalítica de catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, se han preparado muestras a valores de pH de 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 y 8.0. En la Figura 4.4, se puede observar el comportamiento de la conversión de CO con respecto a la temperatura de reacción PROX con cada uno de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ previamente calcinados a 200 °C y reducidos a 100 °C.

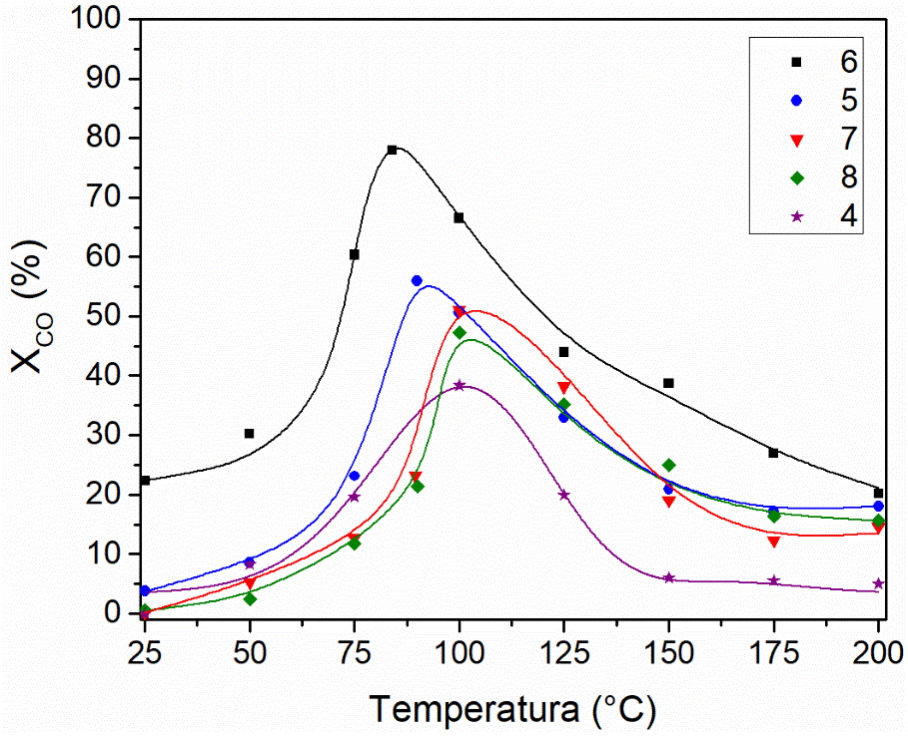

Figura 4.4. Conversión de CO en función de la temperatura para catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados por SEA a diferente pH de síntesis (pH = 4.0 − 8.0).

El uso de especies oxidadas de hierro puede mejorar la actividad catalítica de los catalizadores de Pt utilizados en la reacción PROX ha sido ampliamente reportado [29,53,110]. De

este modo, si se compara la conversión de CO obtenida por los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, con el catalizador Pt/TiO_2, se puede observar claramente el efecto promotor generado por la presencia de especies oxidadas de Fe. Además, este efecto promotor varía de acuerdo con las condiciones de pH de síntesis, como se muestra en la Figura 3.9.

De manera similar que en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$, existieron diferencias considerables en el comportamiento catalítico de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados mediante el método de adsorción electrostática a diferentes condiciones de pH. De acuerdo a la Figura 4.4, se obtuvo la mayor conversión de CO al utilizar el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizado a un pH de 6.0. Esta condición de síntesis se encuentra entre los PZC de los componentes del soporte ($PZC_{TiO_2} = 5.2$ y $PZC_{FeOx} = 6.9$). Además, se puede observar que el catalizador sintetizado a un pH de 3.0, alcanzó la menor conversión de CO en comparación con los otros materiales.

Adicionalmente, en la Figura 4.4 se observan diferencias en relación a la temperatura a la cual los catalizadores alcanzan la mayor conversión de CO durante la reacción PROX. Para el caso de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a valores de pH de 4.0, 7.0 y 8.0, la temperatura a la que se alcanza la máxima conversión de CO (38%, 52% y 46%, respectivamente) fue de 100 °C. Sin embargo, al trabajar con los catalizadores sintetizados a un pH de 6.0 y 5.0, se puede observar un desplazamiento de la temperatura hacia valores cercanos a los 85 °C, alcanzando una máxima conversión de CO del 80% y 55%, respectivamente.

Considerando que existe un efecto significativo del pH de síntesis de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ en relación a su actividad catalítica en la reacción PROX, además de la conversión de CO, se ha analizado la selectividad hacia CO_2 con cada uno de estos materiales en función de la temperatura de reacción. Estos resultados se muestran en la Figura 4.5. Para cada uno de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, la máxima selectividad se observa únicamente a bajas temperaturas (entre 25 y 50 °C). Sin embargo, a partir de 75 °C, se observa una disminución considerable, hasta llegar a valores de selectividad hacia CO_2 menores que 50% a 200 °C.

Al igual que en el caso de $Pt/Cox/TiO_2$, la disminución de la selectividad hacia la producción de CO_2 mostrada en cada uno de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ está relacionada con la competencia por las reacciones de oxidación de CO e H_2. Esto ha sido ampliamente reportado, indicando que, a temperaturas superiores a 80 °C puede existir el favorecimiento termodinámico y cinético para la adsorción de H_2 sobre los mismos sitios catalíticos de Pt donde se adsorben las moléculas de CO [8,9,37,41]. Por lo tanto, esta competencia por los mismos sitios de adsorción afecta el rendimiento catalítico de estos materiales en la reacción PROX, lo que se evidencia en la disminución tanto de la conversión de CO (Figura 4.4) como de la selectividad hacia la producción de CO_2 (Figura 4.5).

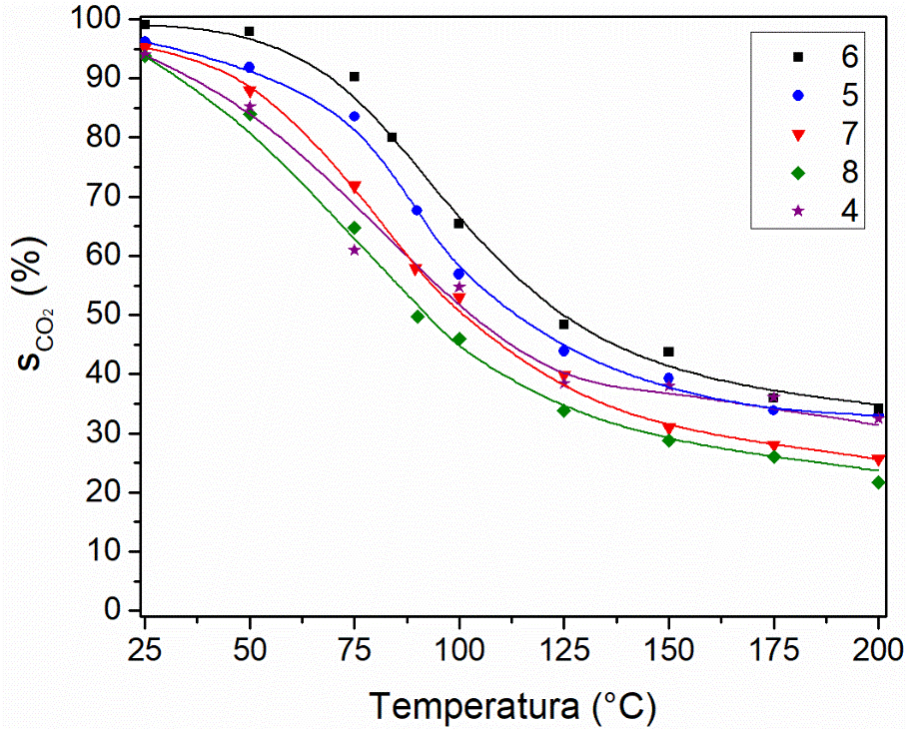

Figura 4.5. Selectividad hacia CO_2 en función de la temperatura para catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados por SEA a diferente pH de síntesis (pH = 4.0 – 8.0).

De este modo y con los antecedentes presentados anteriormente, es posible indicar que el pH de síntesis genera un efecto promotor en los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ utilizados en la reacción PROX. Así, se logró determinar que el catalizador sintetizado a un pH de 4.0 presentó una baja actividad catalítica (en términos de conversión de CO y selectividad hacia CO_2), a pesar que bajo estas condiciones de síntesis se logró la mayor capacidad de adsorción de Pt sobre el soporte. Mientras que, el catalizador sintetizado a un pH comprendido entre los PZC de TiO_2 (PZC=5.2) y del co-soporte FeO_x (PZC = 6.9) presentó mayor actividad catalítica. Por lo tanto, es posible sugerir que a un pH comprendido entre los PZCs de los materiales que conforman el soporte, se pueden llegar a tener condiciones en las que la carga electrostática de los óxidos sea distinta. Así, al trabajar al pH entre 5.2 y 6.9, la carga del soporte base (TiO_2) fue negativa, mientras que la carga del co-soporte (FeO_x) fue positiva, favoreciendo a la adsorción electrostática de un complejo de Pt de carácter aniónico (CPA) sobre la superficie del óxido del metal de transición [25,27] y por tanto a la generación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ que son sitios catalíticos para la activación de O_2.

Así, se ha podido llegar a la conclusión que un pH de síntesis de 6.0 permite la adsorción selectiva de Pt sobre FeOx, generando un efecto promotor en la actividad de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ utilizados en la reacción PROX. Las demás condiciones de pH no aseguran este tipo de adsorción, debido a que las cargas electrostáticas de ambos componentes del soporte es la misma [26,109]. Esto, a su vez, no permite tener la certeza que se efectúe una adsorción selectiva de un complejo aniónico de Pt sobre MO_x y por tanto el efecto promotor generado por la presencia

del óxido MO_x será menor en relación que el obtenido bajo condiciones de adsorción electrostática selectiva.

4.2 Ensayos para descartar limitaciones difusionales

Con el fin evitar problemas difusionales durante el estudio de los ensayos cinéticos, se desarrollaron tres criterios experimentales que permiten garantizar condiciones de régimen cinético durante los test catalíticos. Para esto se utilizó el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$, el mismo que presentó mayor conversión de CO y selectividad hacia CO_2 en comparación con el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$. De este modo, se tomaron en cuenta los criterios experimentales que permiten descartar limitaciones difusionales externa, interna y de transferencia de calor, que se presentan a continuación:

4.2.1 Criterio de limitación difusional externa

Para el desarrollo del criterio de difusión externa, se trabajó a una temperatura de reacción de 125 °C. Este criterio consistió en mantener constante el tiempo de residencia (W/F) y variar el flujo de mezcla de reacción en un rango de 25 a 180 mL/min. Este criterio de limitación difusional se realizó para diferentes valores de tiempo de residencia (también conocido como velocidad espacial), comprendidos entre 0.004 y 0.016 g·h/mL. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.6.

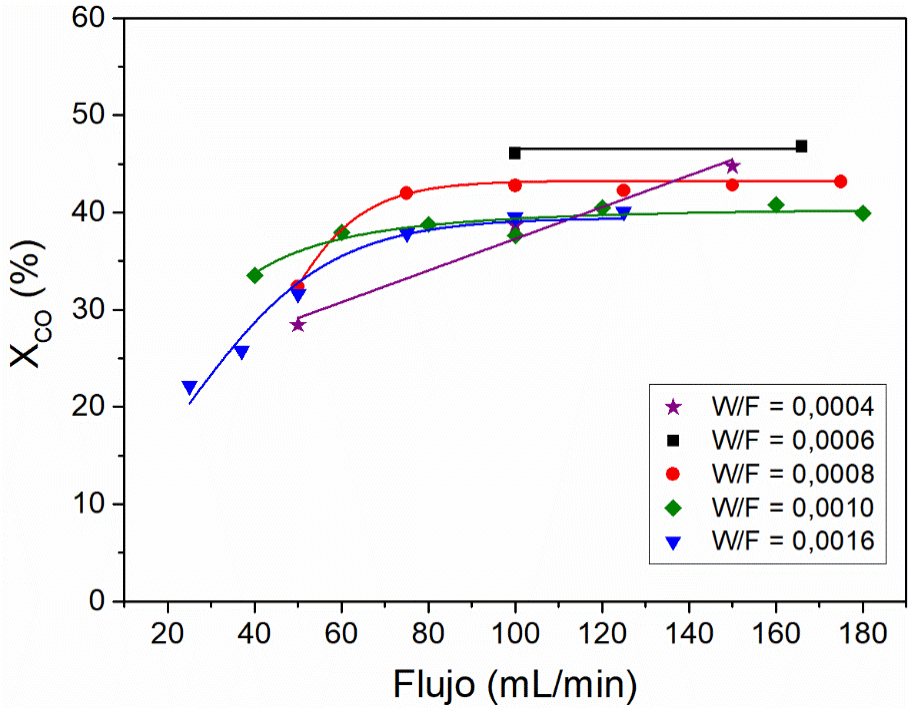

Figura 4.6. Criterio de difusión externa de $Pt/CoO_x/TiO_2$ en la reacción PROX a 125 °C.

De acuerdo a los resultados indicados en la Figura 4.6, se observa que existen variaciones considerables de la conversión de CO al trabajar a flujos de mezcla de reacción inferiores a 80 mL/min, las mismas que están relacionadas a limitaciones por transferencia de masa externa en el sistema. Además, se observan cambios significativos en los resultados de X_{CO} correspondientes al tiempo de residencia de 0.004 g_{cat}·h/mL. Por otra parte, a flujos de mezcla de reacción mayores que 80 mL/min y tiempos de residencia sobre 0.006 g_{cat}·h/mL, no existieron variaciones en los resultados correspondientes a la conversión de CO, por lo que se puede indicar que bajo estas condiciones de reacción se pueden llevar a cabo los ensayos cinéticos evitando limitaciones difusionales externas.

En consecuencia, en este trabajo, se utilizaron como condiciones de reacción, un flujo de mezcla de 100 mL/min y un tiempo de residencia (W/F) de 0.016 g_{cat}·h/mL.

4.2.2 Criterio de limitación difusional interna

Una vez determinadas las condiciones de flujo de trabajo y tiempo de residencia, se desarrolló el análisis que permite evitar limitaciones difusionales internas. Para esto, se llevaron a cabo ensayos experimentales con diferentes tamaños de partícula de catalizador (45-53, 53-75, 75-200, 200-425 y mayores que 425 µm) a 125 °C y un flujo de mezcla de reacción de 100 mL/min. Los resultados obtenidos para determinar las condiciones de limitación difusional interna se presentan en la Figura 4.7.

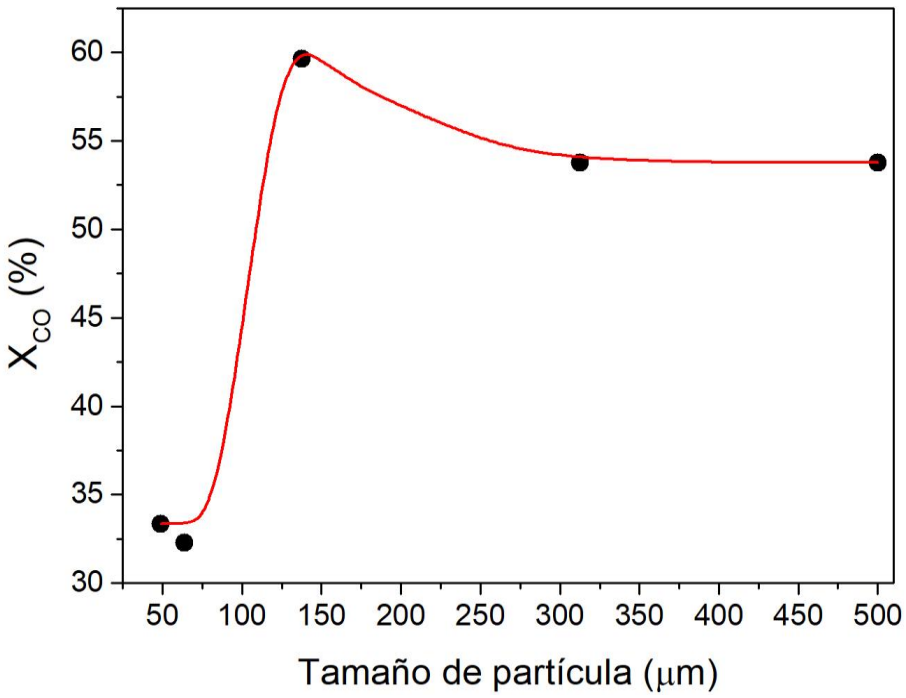

Figura 4.7. Criterio de limitación difusional interna a 125 °C (W/F = 0.001 g_{cat}·h/mL y F = 100 mL/min).

De acuerdo a la Figura 4.7, la máxima conversión de CO se alcanzó al trabajar con un de tamaño de partícula de catalizador comprendido entre 75 y 200 µm. Por otro lado, se puede observar que, con los catalizadores de tamaños de partícula menores que 75 µm, los valores de conversión de CO fueron inferiores, incluso a los valores de X_{CO} alcanzados por los catalizadores con tamaño de partícula mayor que 200 µm. Este hecho probablemente está relacionado con una limitación difusional externa, generada por la compactación del lecho catalítico al trabajar con tamaños de partícula muy pequeños.

Por lo tanto, para las pruebas catalíticas se han utilizado como condiciones de reacción, un flujo mayor a 100 mL/min, un tiempo de residencia de al menos 0.008 g_{cat}·h/mL y un tamaño de partícula entre 75 y 200 µm. Estos valores son similares a los reportados en la literatura [111], permitiendo concluir que, bajo estas condiciones de operación, se pueden realizar pruebas catalíticas en donde exista un control cinético y se eviten limitaciones difusionales tanto externas como internas.

4.2.3 Test de Koros-Nowak

Los criterios anteriormente desarrollados han permitido encontrar las condiciones de reacción en las que prevengan problemas tanto de difusión hacia y desde la superficie externa de los catalizadores, como de difusión dentro y fuera de sus poros. Sin embargo, estas condiciones pueden generar otro tipo de limitaciones, relacionadas especialmente a la transferencia de calor en el sistema. Este tipo de limitaciones puede provocar un error en la medición del valor de la temperatura de reacción y, por tanto, un error en el valor de la velocidad de reacción bajo las condiciones planteadas.

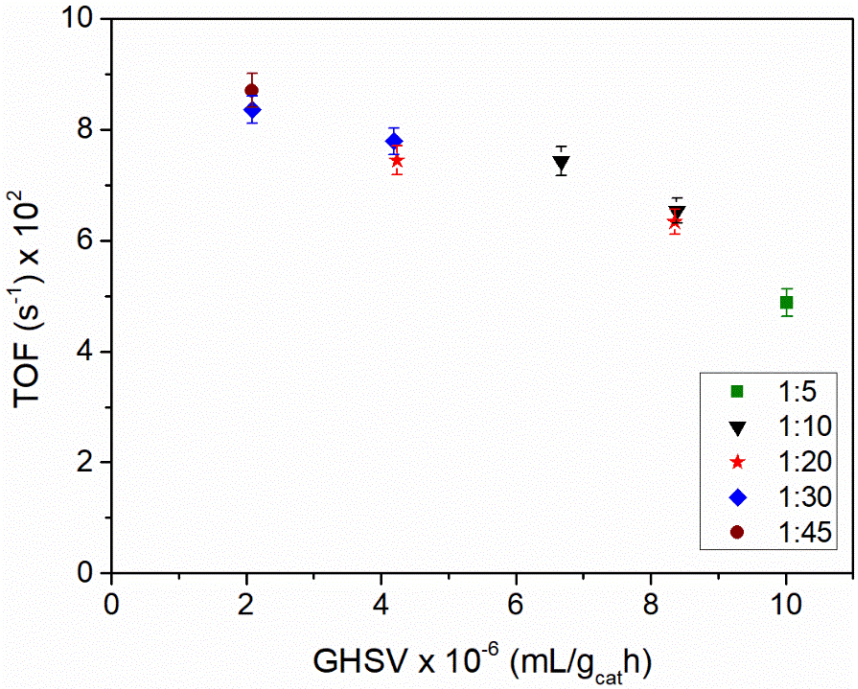

Figura 4.8. Criterio de Koros y Nowak para el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ (F = 100 mL/min, T = 125 °C).

De este modo, ha sido necesario realizar el test de Koros-Nowak (Figura 4.8) para confirmar los resultados obtenidos en los dos criterios de difusión antes mencionados. Para esto, se ha estudiado el comportamiento de la actividad intrínseca del catalizador en términos de TOF, variando la velocidad espacial de la reacción PROX para diferentes razones de dilución del catalizador en sílica no-porosa (diluciones intrapartícula entre 1:45 y 1:5).

En la Figura 4.8 se evidencia que no existieron cambios estadísticamente significativos de la velocidad de reacción TOF, al variar la dilución de la muestra y mantener la masa de catalizador. Esto permite corroborar que la actividad intrínseca del catalizador, no depende del grado de dilución, sino de cantidad de sitios activos presentes durante la reacción [111]. Por otra parte, para cada uno de los valores de dilución, es posible observar una disminución del TOF al incrementar la velocidad espacial (GHSV), lo cual se debe a la disminución de conversión de CO generada por una menor cantidad de masa de catalizador utilizada en la reacción.

Por lo tanto, mediante el test de Koros-Nowak se han corroborado las condiciones de reacción obtenidas por los criterios de limitaciones difusionales, las cuales se resumen en la Tabla 4.2 y han sido utilizadas en los ensayos para el análisis de la actividad intrínseca de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ y $Pt/CoO_x/TiO_2$, que se muestran en la sección 4.3.

Tabla 4.2. Condiciones experimentales utilizadas para los ensayos cinéticos de la reacción PROX.

Parámetro	Condición
Masa de Catalizador	30 mg
Tamaño de partícula de catalizador	75-200 µm
Dilución del catalizador en lecho inerte	1:20
Flujo de mezcla de gases de reacción	100 mL/min
Temperatura de reacción	75-125 °C

4.3 Análisis de la actividad catalítica intrínseca de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ en la reacción PROX

Luego de haber determinado las condiciones de operación en las que se tiene un control cinético, se procedió a analizar la actividad catalítica en la reacción PROX de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ sintetizados a diferentes valores de pH, en términos de velocidad de reacción específica (TOF) y de energía de activación aparente (E_{ap}). Los resultados obtenidos se discuten a continuación.

4.3.1 Catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$

Como se observó en la sección 4.1.2, existe un efecto considerable en la actividad de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ al variar el pH en la síntesis de adsorción electrostática. Sin embargo, estos resultados de actividad catalítica no han sido normalizados por los sitios activos de catalizador, que, en este caso, serían los átomos expuestos de Pt en la superficie del material.

De este modo, se han realizado análisis de fluorescencia de Rayos X (FRX) y de quimisorción selectiva de CO, para obtener los valores correspondientes a la concentración de Pt y la dispersión metálica (D_{Pt}) de catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados en un rango de pH entre 3.0 y 8.0, con el fin de determinar su actividad intrínseca en la reacción PROX a través de la ecuación 2.7 (Capítulo 2, Sección 2.3.4). Los resultados de concentración de Pt y D_{Pt} se encuentran tabulados en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Dispersión de Pt y Energía de Activación aparente de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ utilizados en la reacción PROX.

pH	Pt (%)	D_{Pt} (%)	E_{ap} (kJ/mol)
3	1.0	94.0	55.1
5	0.9	92.4	41.5
6	0.8	98.1	30.3
7	0.8	87.5	39.5
8	0.6	85.4	47.9
Pt/TiO_2	0.9	87.5	96.5

Los resultados de la concentración de Pt presentados en la Tabla 4.3, concuerdan con el comportamiento obtenido en la curva de adsorción del complejo metálico CPA sobre FeO_x/TiO_2 (Figura 3.5, sección 3.1.2). Se puede observar que la concentración de Pt es mayor al trabajar a un pH de síntesis ácido puesto que se genera una mayor protonación de los grupos hidroxilo de la superficie del soporte, favoreciendo la adsorción del complejo aniónico CPA. Por otra parte, la concentración de Pt en los catalizadores disminuye al incrementar el pH de síntesis, lo cual está relacionado con el PZC del soporte CoO_x/TiO_2 (PZC = 5.4). Así, al trabajar a un pH cercano al PZC del soporte existirá una menor cantidad de grupos hidroxilo protonados y por tanto una menor adsorción electrostática de Pt. Asimismo, se trabaja a un pH de síntesis mayor que el PZC del soporte, los grupos hidroxilo de su superficie se deprotonan, generando una repulsión electrostática entre estos y el complejo metálico aniónico CPA.

Otro aspecto importante a tomar en cuenta es el efecto del pH de síntesis en la dispersión de Pt en cada uno de los catalizadores sintetizados por adsorción electrostática. Como se puede observar en la Tabla 4.3, se han obtenido altos valores de D_{Pt} en todos los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$, llegando a valores superiores al 90% para la mayoría de los casos. Estos valores concuerdan con lo reportado por Regalbuto y colaboradores [65,67,75], quienes han obtenido altas

dispersiones de Pt mediante el método de adsorción electrostática, permitiendo tener un mayor aprovechamiento del metal noble durante una reacción. Sin embargo, sus investigaciones no se han enfocado en el estudio del comportamiento catalítico de estos materiales en la reacción PROX.

Con estos antecedentes, se ha realizado una comparación rigurosa del comportamiento de cada uno de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ en la reacción PROX, a través del análisis de su actividad catalítica normalizada por sitio activo de catalizador (TOF). Los resultados obtenidos se presentan en un gráfico tipo Arrhenius (Figura 4.9,) donde se observa el efecto del pH y de la temperatura sobre la velocidad de reacción expresada en términos de TOF.

Para la obtención de los valores de TOF que se indican en el gráfico tipo Arrhenius de la Figura 4.9, se ha trabajado en condiciones de régimen diferencial ($X_{CO} \leq 15\%$), obteniendo diferencias considerables entre la actividad catalítica de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a diferentes valores de pH y el catalizador Pt/TiO_2 sintetizado a un pH de 3.0. En todos los casos, se puede observar el efecto exponencial de la temperatura sobre la velocidad de reacción TOF, lo cual ha permitido determinar la energía de activación aparente (E_{ap}) a través del uso de la ecuación de Arrhenius (Ecuación A.2., Anexo A) [13].

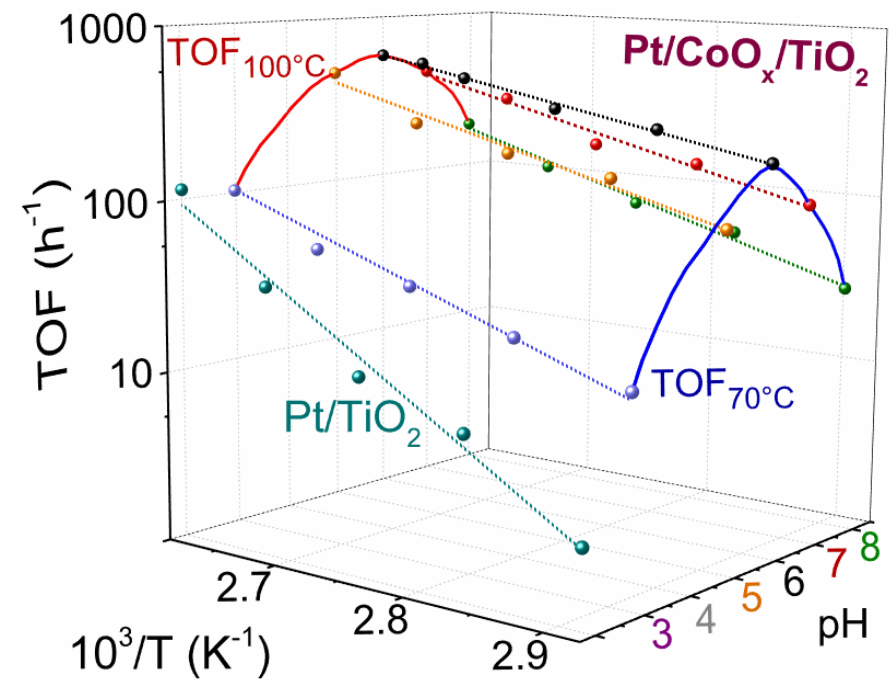

Figura 4.9. Gráficos de Arrhenius para el TOF en la reacción PROX para catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a diferentes valores de pH.

Los valores de E_{ap} para los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ utilizados en la reacción PROX se muestran en la Tabla 4.3. Se puede observar una diferencia considerable entre las E_{ap} obtenidas con los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ (E_{ap} = 30 - 55 kJ/mol) y el catalizador Pt/TiO_2 (E_{ap} = 96.5 kJ/mol),

confirmando el efecto promotor generado por la presencia de especies de Co en materiales basados en Pt. Como se explicó anteriormente, la presencia de óxidos de cobalto, puede conducir a la formación de sitios activos para la adsorción de O_2, permitiendo que la reacción de oxidación de CO se genere a través de un mecanismo no competitivo [57], donde las moléculas de CO adsorbidas en átomos de Pt reaccionen con átomos de oxígeno adsorbidos en sitios CoO_x [107].

Por otra parte, se observan diferencias considerables entre las energías de activación aparente de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ utilizados en la reacción PROX. Esto permite indicar que las condiciones de síntesis tienen una influencia cinéticamente significativa en la reacción. Particularmente, para el catalizador sintetizado a un pH de 6.0, la E_{ap} fue menor en relación a las obtenidas con los otros catalizadores. La mayor actividad catalítica presentada por este material, puede estar relacionada con la cantidad de sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ formados en la superficie del catalizador, ya que, en esas condiciones de pH, la carga del co-soporte CoO_x genera una atracción electrostática del precursor aniónico de Pt, mientras que la carga del soporte base TiO_2 genera una repulsión del complejo metálico.

Este fenómeno de adsorción electrostática selectiva también es reflejado en los resultados correspondientes al comportamiento de velocidad de reacción con respecto a la temperatura. En la Figura 4.9 se observan valores más altos de velocidad de reacción (TOF) para el catalizador sintetizado a un pH de 6.0 con respecto a los otros materiales. Estas diferencias podrían ser atribuidas a tres aspectos fundamentales: composición del catalizador, dispersión metálica o grado de interacción metal-soporte. Para este caso de estudio, los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ tienen una composición y dispersión metálica relativamente similar (Tabla 4.3), lo que llevaría a concluir que las diferencias de la actividad catalítica se deben principalmente a las distintas interacciones generadas entre los componentes de cada uno de los catalizadores. A su vez, estos grados de interacción pueden estar relacionados con los sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ que, según literatura, generan el efecto promotor que favorece a la actividad catalítica en la reacción PROX de los catalizadores basados en Pt.

De este modo, es posible indicar que las condiciones de adsorción electrostática selectiva, no sólo permiten obtener catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ altamente dispersos, si no que se puede controlar la deposición de Pt sobre uno de los dos componentes del soporte a través del control de pH de síntesis, logrando tener un mayor aprovechamiento del metal mediante la formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ catalíticamente activos para la reacción PROX.

En el capítulo 6, se analiza detalladamente la relación que existe entre la concentración de sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ y su efecto en la actividad catalítica, a través de la correlación de las propiedades fisicoquímicas del catalizador, determinadas con varias técnicas de caracterización, y la evaluación de cada uno de estos materiales en la reacción PROX.

4.3.2 Catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$

Del mismo modo que en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ detallados en la sección anterior, se determinó la concentración de Pt y la dispersión de este metal en los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ mediante las técnicas de FRX y el método volumétrico estático de quimisorción selectiva de CO, respectivamente. Estos resultados se muestran en la Tabla 4.4 y han permitido obtener los valores de velocidad de reacción por sitio activo de Pt (TOF) en cada uno de los ensayos cinéticos de la reacción PROX con los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a valores de pH comprendidos entre 4.0 y 8.0.

Como se observa en la Tabla 4.4, existe una leve disminución de la concentración de Pt al incrementar el pH de síntesis. Esto se debe a que los grupos hidroxilo del soporte tienden a deprotonarse a valores de pH mayores que el PZC de TiO_2 y FeO_x, lo cual genera una repulsión electrostática al utilizar un precursor de Pt de carácter aniónico [15,27,112]. Asimismo, a través este fenómeno de repulsión electrostática, se puede explicar la disminución en la dispersión de Pt al trabajar a valores de pH mayores que 6.0, en donde, la D_{Pt} desciende de ~95% (para los catalizadores sintetizados a pHs entre 4.0 y 6.0) hacia valores de ~85% (para los catalizadores preparados a pHs de síntesis de 7.0 y 8.0).

Tabla 4.4. Dispersión de Pt y Energía de Activación aparente de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ utilizados en la reacción PROX.

pH	Pt (%)	D_{Pt} (%)	E_{ap} (kJ/mol)
4	1.0	94.8	64.5
5	1.0	95.1	49.2
6	0.9	96.4	43.2
7	0.8	88.2	43.6
8	0.8	83.7	59.4
Pt/TiO_2	0.9	87.5	96.5

Si bien existe una disminución en un 10% de la dispersión de Pt al trabajar a un pH de síntesis mayor que el PZC de los componentes del soporte, se pueden observar que los valores de D_{Pt} de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ son mayores que los reportados en literatura, tanto para catalizadores Pt-Fe [113,114] como para catalizadores Pt/TiO_2 [115,116]. Además, si se comparan las D_{Pt} obtenidas con los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a pHs entre 4 y 6, con la obtenida con Pt/TiO_2, se demuestra lo reportado en estudios previos, donde se considera que la adición de un segundo óxido metálico puede mejorar la dispersión de los átomos de Pt sobre la superficie del soporte [117–119].

Una vez determinados los valores de concentración y dispersión de Pt, se han llevado a cabo ensayos cinéticos en condiciones diferenciales de reacción PROX para cada uno de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a diferentes valores de pH. Esto ha permitido obtener la relación que existe entre la velocidad de reacción por átomos expuestos de Pt (TOF) y la temperatura del sistema, que se representa mediante los gráficos tipo-Arrhenius de la Figura 4.10.

Al comparar las velocidades de reacción TOF de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ con las obtenidas con el catalizador Pt/TiO_2, se observa claramente una diferencia en la actividad catalítica de estos materiales en la reacción PROX. Así, a 100 °C, la velocidad de reacción de oxidación de CO obtenida con el catalizador Pt/TiO_2 fue 41 h^{-1}, mientras que para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, la velocidad de reacción TOF se encontró en un rango comprendido entre 135 y 450 h^{-1}. Este efecto promotor se debe a que las especies oxidadas de hierro pueden reducirse gracias al efecto "*spillover*" de H_2 (utilizado en la reducción previa de los catalizadores y durante la reacción PROX) generado por el contacto cercano con cristalitos de Pt [115,120], conduciendo a la formación de sitios catalíticos que permiten la activación de O_2 en el sistema [29,41,53].

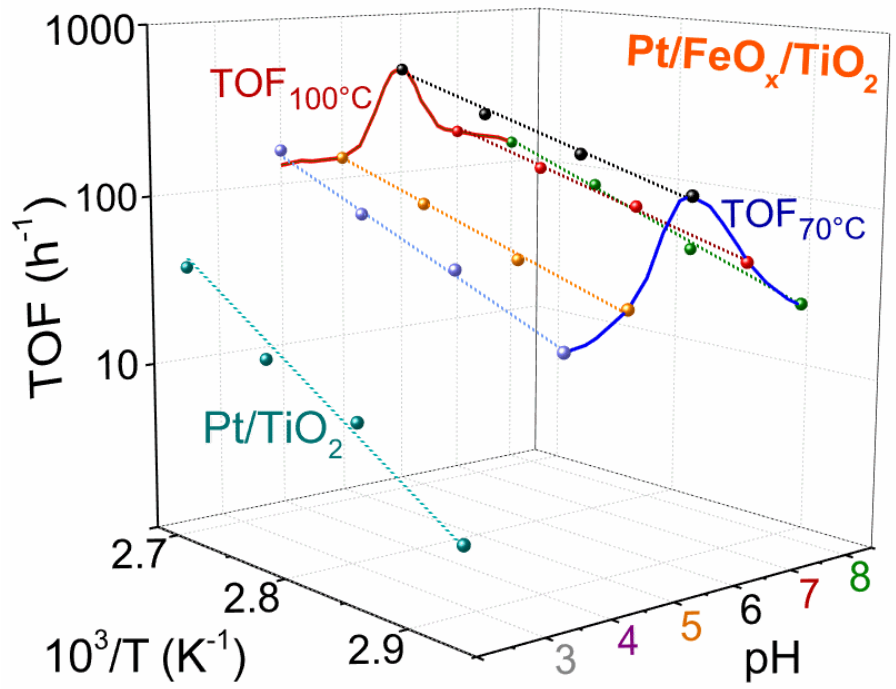

Figura 4.10. Gráficos de Arrhenius para el TOF en la reacción PROX para catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a diferentes valores de pH.

Por otra parte, si se analizan las velocidades de reacción de oxidación de CO en términos de TOF obtenidas con los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, se evidencia que existe un efecto del pH de síntesis en la actividad catalítica de estos materiales en la reacción PROX. Para el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizado a un pH de 6, se observaron velocidades de reacción TOF más altas ($TOF_{100°C}$ = 450 h^{-1}), en comparación con las obtenidas por los catalizadores sintetizados a pHs

de 4, 5, 7 y 8 ($TOF_{100°C}$ = 135 - 170 h^{-1}). La mayor actividad catalítica del catalizador preparado a pH 6.0 está relacionada con el tipo de adsorción electrostática de los cristalitos de Pt (en analogía al inglés, *Pt crystallites*) sobre el soporte compuesto.

Como se explicó anteriormente, a un pH de 6.0, la carga electrostática del soporte base TiO_2 es positiva, debido a que el PZC de la titania es 5.2. Además, en estas condiciones de síntesis, las especies oxidadas de hierro (PZC = 6.9) que forman el co-soporte tienen una carga electrostática negativa, lo cual favorece la adsorción de un complejo aniónico de Pt sobre su superficie. Esto conduce a una mayor formación de zonas de íntimo contacto entre las cristalitos de Pt y las especies oxidadas de hierro (denominados como sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$), que, a su vez, promueven la actividad catalítica en reacción PROX a través de la formación de sitios activos específicos para la adsorción de O_2 [120–122].

Adicionalmente, en la Figura 4.10 se puede observar el crecimiento exponencial de la velocidad de reacción TOF al incrementar la temperatura. Esto ha permitido determinar los valores de energía de activación aparente (E_{ap}) de la reacción PROX para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados en el rango de pH comprendido entre 4.0 y 8.0, mediante el empleo de la ecuación de Arrhenius (Ecuación A.2, Anexo A) [13].

Los valores de E_{ap} obtenidos con cada uno de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ se muestran en la Tabla 4.4. De acuerdo a estos resultados, se demuestra el efecto promotor de la presencia de Fe en la actividad de los catalizadores de Pt, al comparar las energías de activación aparente entre los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ (E_{ap} = 43 – 45 kJ/mol) y el catalizador Pt/TiO_2 (E_{ap} = 97 kJ/mol).

Por otra parte, se ha logrado confirmar la influencia del pH de síntesis en la actividad de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ en la reacción PROX. Se obtuvo el menor valor de E_{ap} (43 kJ/mol) con el catalizador preparado a un pH de 6.0; mientras que la mayor E_{ap} correspondió al catalizador sintetizado a un pH de 4.0, condición en la que se genera una mayor capacidad de adsorción de Pt según lo observado Figura 3.5a y en los valores de concentración de Pt detallados en la Tabla 4.4. Este hecho permite indicar que las condiciones de síntesis en las que se obtiene una mayor concentración de Pt y una alta dispersión, no necesariamente pueden generar un mayor efecto promotor en la actividad de un catalizador utilizado en la reacción PROX, lo cual ha sido reflejado en los valores de velocidad de reacción TOF y E_{ap} obtenidas en los ensayos cinéticos.

A manera de resumen, mediante el método de adsorción electrostática se han preparado catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ altamente dispersos, en los que se ha analizado la influencia del pH de síntesis sobre su actividad catalítica en la reacción PROX. Se ha demostrado que, al trabajar a un pH de síntesis comprendido entre los PZC de los componentes del soporte, se puede generar un mayor efecto promotor en la actividad catalítica de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, a través de la

formación de una mayor cantidad de sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ que favorecen la oxidación de CO [106]. En el capítulo 5, se detalla de manera más rigurosa el efecto que genera la presencia de los sitios $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ con respecto a la actividad catalítica de estos materiales, mediante un análisis de la variación del pH de síntesis y la temperatura de calcinación utilizada como etapa de pretratamiento del catalizador.

4.4 Conclusiones

Mediante el método de adsorción electrostática se han logrado preparar catalizadores de Pt con altas dispersiones metálicas (D_{Pt} > 85%) utilizando como soportes TiO_2, CoO_x/TiO_2 y FeO_x/TiO_2.

Los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ y $Pt/FeO_x/TiO_2$ presentaron una mayor actividad catalítica en relación a la alcanzada por el catalizador Pt/TiO_2, demostrando el efecto promotor que genera la presencia de estos óxidos de metales de transición en catalizadores de Pt para la reacción PROX.

El pH de síntesis de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ (M = Co o Fe) preparados por adsorción electrostática afecta de manera considerable su comportamiento catalítico durante la reacción PROX. Esto se encuentra reflejado en los valores de conversión de CO y selectividad hacia la producción de CO_2 obtenidos con cada catalizador al variar la temperatura de reacción.

Los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ y $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a un pH de 6.0 exhibieron una mayor actividad catalítica en comparación con los catalizadores preparados a diferentes valores de pH. Esto se ve reflejado en el menor valor de energía de activación aparente y la mayor velocidad de reacción (TOF) obtenidas durante los ensayos cinéticos en condiciones de reacción PROX.

Una condición de pH de síntesis comprendida entre los PZCs de los componentes del soporte MO_x/TiO_2 conduce a tener diferencias entre la naturaleza de las cargas del soporte base y el co-soporte, favoreciendo la adsorción electrostática selectiva de un complejo aniónico de Pt sobre la superficie de CoO_x o FeO_x, según el caso. Esto permite la formación de una mayor cantidad de zonas de íntimo contacto $(Pt\text{-}MO_x)_i$ que generan un mayor efecto promotor en la actividad de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ y $Pt/FeO_x/TiO_2$.

5. EFECTO DE LA PRESENCIA DE SITIOS INTERFACIALES $(Pt\text{-}MO_x)_i$ EN LOS CATALIZADORES $Pt/MO_x/TiO_2$ EN LA REACCIÓN PROX

De acuerdo a los resultados mostrados en el capítulo 4, se ha observado que el pH de síntesis de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ tiene un efecto considerable en la actividad catalítica en la reacción PROX. Para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ y $Pt/CoO_x/TiO_2$, se logró identificar que la mayor actividad catalítica, en términos de E_{ap}, velocidad de reacción TOF, conversión de CO y selectividad hacia CO_2, se alcanzó con el catalizador sintetizado a un pH de 6.0. Por otra parte, se observaron menores resultados de actividad catalítica en la reacción PROX con los catalizadores sintetizados a un pH de 3.0 o 4.0, a pesar de que a estas condiciones de síntesis se haya generado una mayor capacidad de adsorción electrostática de Pt.

Considerando estos antecedentes, en este capítulo se estudiaron los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ (M= Fe o Co) preparados a valores de pH de 6.0 y de 3.0 o 4.0, con el fin de correlacionar sus propiedades fisicoquímicas con su actividad catalítica en la reacción PROX, analizadas mediante las técnicas de TPR, XPS, TEM, quimisorción de CO y espectroscopía infrarroja. Además, analizó el efecto de las condiciones de pretratamiento de cada uno de estos materiales con respecto a la formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}MO_x)_i$, que, de acuerdo a lo indicado anteriormente, permiten generar un efecto promotor en la actividad catalítica durante la reacción PROX.

En la sección 5.1, se analizan los resultados correspondientes a la caracterización fisicoquímica y a la actividad catalítica de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados por adsorción electrostática, a diferentes condiciones de pH de síntesis y distintas condiciones de pretratamiento (temperatura de calcinación entre 200 y 300 °C). Mientras que en la sección 5.2, se detallan los resultados de caracterización y actividad de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ en la reacción PROX.

5.1 Catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$

5.1.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$

A continuación, se presentan los resultados correspondientes a la caracterización de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ mediante las técnicas de XPS, TPR, espectroscopía infrarroja, dispersión de Pt y HR-TEM.

5.1.1.1 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Se empleó la técnica de XPS para determinar los niveles energéticos de los elementos Fe 2p y Pt 4f de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a valores de pH de 4.0 y 6.0, que, a su vez, fueron calcinados a diferentes valores de temperatura (200 °C y 300 °C). Cada catalizador fue previamente reducido en H_2 a 100 °C durante 1 h y posteriormente transportado y colocado en el portamuestras de la cámara de medición. Los análisis XPS de las muestras se midieron a un ángulo de 45º, con radiación Al kα (1486.6 eV) y una potencia de 200 W. Además, la escala de energía de ligadura (*binding energy*, B.E.) fue calibrada mediante el peak de carbono en 284.8 eV.

La Figura 5.1 muestra los espectros XPS Pt 4f tanto para los catalizadores Pt/TiO_2 sintetizados a un pH de 3.0, como para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ previamente calcinados a 200 y 300 °C. Los espectros XPS de Pt 4f de los catalizadores Pt/TiO_2 presentan tres dobletes a valores de energía de ligadura de 70.8 eV, 72.5 eV y 74.3 eV, que corresponden a los estados de oxidación Pt^0, Pt^{2+} y Pt^{4+}, respectivamente [123–125]. La presencia del estado de metálico de Pt (Pt^0) se debe a que la muestra fue reducida bajo las condiciones de pretratamiento indicadas anteriormente. Por otra parte, se observa la presencia de los estados de oxidación Pt^{2+} y Pt^{4+}, que podrían corresponder a la formación de enlaces del metal con los otros componentes del soporte, o bien, debido a una posible oxidación de las de especies de Pt, generada al transportar, en condiciones ambientales, el catalizador reducido hacia el portamuestras.

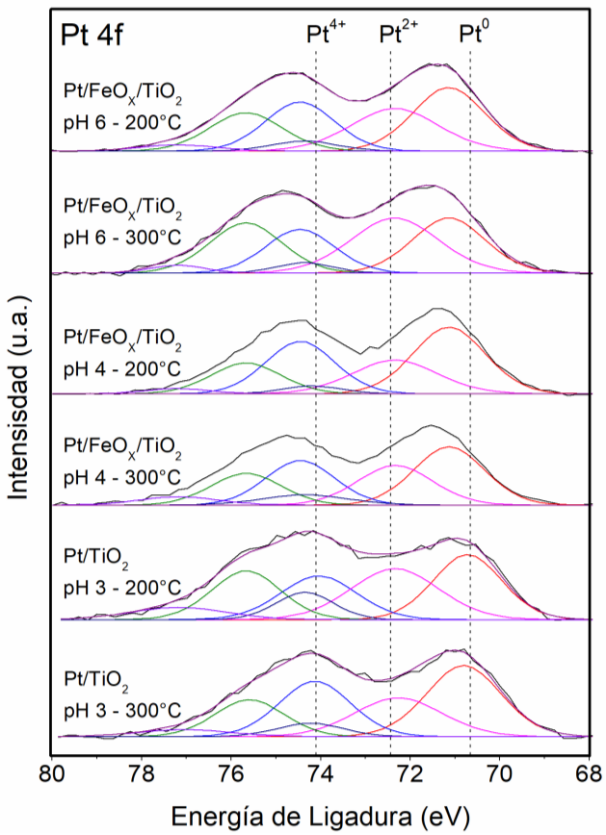

Figura 5.1. Espectro XPS del elemento Pt 4f en los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a valores de pH de 4.0 y 6.0, calcinados previamente a 200 y 300 °C.

Al comparar los espectros Pt 4f de los catalizadores Pt/TiO_2 con los obtenidos con los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, se puede observar un desplazamiento del peak correspondiente al platino en estado metálico (Pt^0, B.E.= 70.8 eV) hacia un valor mayor de energía de ligadura (71.4 eV). Esto está relacionado con el cambio del entorno químico de los átomos de Pt, debido a la presencia de las especies oxidadas de hierro (FeO_x) en la superficie, que pueden favorecer la formación de nuevos enlaces entre los componentes del catalizador [45,126,127].

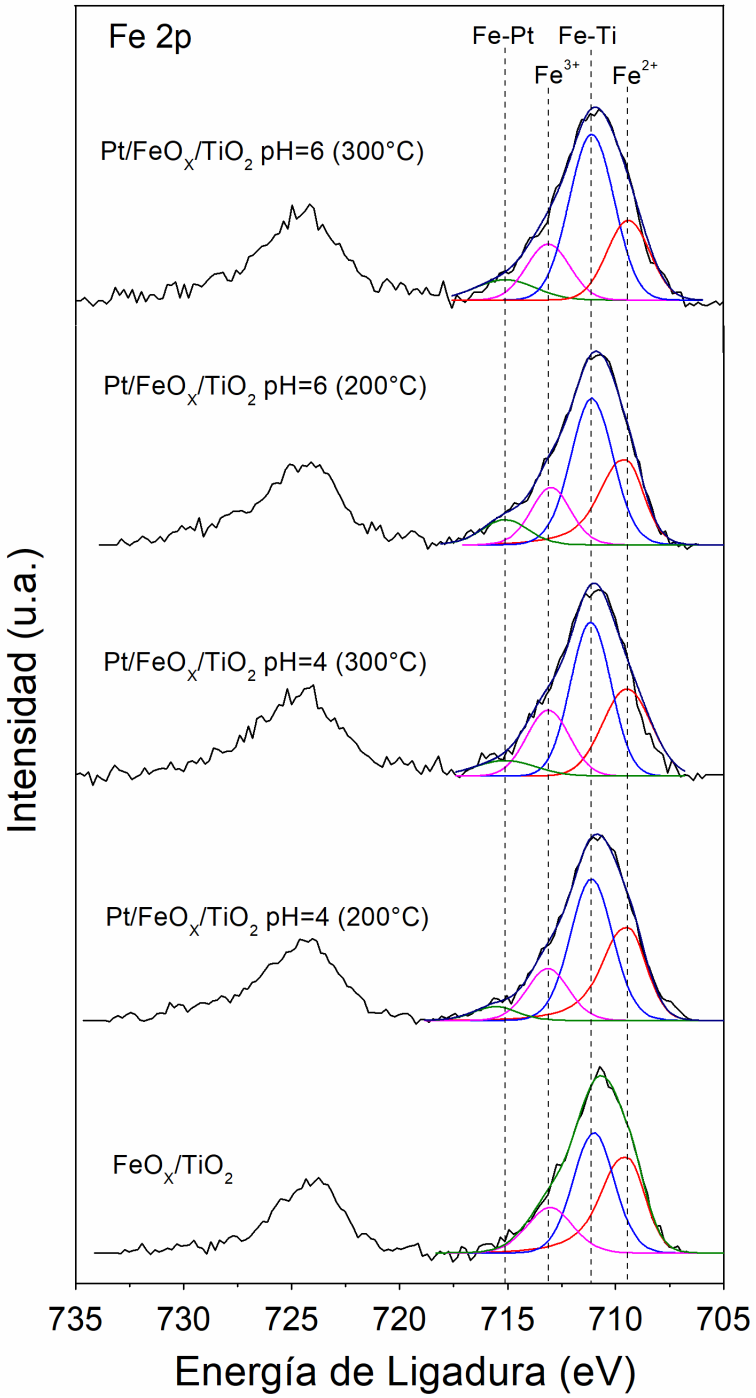

Figura 5.2. Espectro XPS del elemento Fe 2p en los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a valores de pH de 4.0 y 6.0, calcinados previamente a 200 y 300 °C.

Si bien se observan diferencias entre los espectros XPS Pt 4f de cada una de las muestras, no es posible determinar con claridad el efecto de la presencia de las especies FeO_x en los catalizadores de Pt. Para esto, se ha realizado el análisis de los espectros XPS Fe 2p del soporte FeO_x/TiO_2 y de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a las diferentes condiciones de síntesis y pretratamiento, cuyos resultados se muestran en la Figura 5.2.

Al analizar los resultados obtenidos en el espectro XPS de Fe 2p del soporte dual FeO_x/TiO_2 y de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, se observa la presencia del peak del electrón Fe (2p) a un valor de energía de ligadura de 710.7 eV. Para el caso del soporte FeO_x/TiO_2, se realizó la deconvolución de esta zona en tres peaks correspondientes a los estados de oxidación: Fe^{2+} a 709.4 eV, Fe^{3+} a 713.1 eV y Fe^{x+} a 711.1 eV, este último asociado a la formación de enlaces Fe-Ti presentes en fases $FeTiO_x$ [118,128,129]. Por otra parte, cuando se deposita Pt sobre el soporte compuesto FeO_x/TiO_2, se observa la presencia de un peak adicional a un valor de energía de ligadura de 715.5 eV. Este peak, denominado como $(Pt\text{-}FeO_x)_i$, se tribuye al estado de oxidación de hierro correspondiente a la formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ generados en las zonas de íntimo contacto entre los átomos de Pt y las especies oxidadas de Fe (FeO_x) [4,130,131].

En la Figura 5.2, además, se puede observar que la concentración de los diferentes estados de oxidación de la superficie de Fe varía de acuerdo a las condiciones de pH de síntesis y a la temperatura de calcinación de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$. Los valores correspondientes a la concentración de estos estados de oxidación se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Porcentaje atómico del estado de oxidación de las especies de hierro presentes en la superficie de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a pH de 4.0 y 6.0, y calcinados a 200 y 300 °C.

Catalizador	**Fe^{2+} 709.4 eV**	**$Fe\text{-}TiO_2$ 711.1 eV**	**Fe^{3+} 713.1 eV**	**$(Pt\text{-}FeO_x)_i$ 715.5 eV**
FeO_x/TiO_2	44.9	37.3	19.8	0.0
$Pt/FeO_x/TiO_2$ (pH: 4, C: 200 °C)	33.4	45.6	16.5	4.5
$Pt/FeO_x/TiO_2$ (pH: 4, C: 300 °C)	29.5	45.5	16.5	8.5
$Pt/FeO_x/TiO_2$ (pH: 6, C: 200 °C)	25.4	45.3	16.6	12.7
$Pt/FeO_x/TiO_2$ (pH: 6, C: 300 °C)	26.5	45.4	16.5	11.6

De acuerdo a los resultados de la Tabla 5.1, existe un efecto considerable del pH de síntesis y de las condiciones de pretratamiento con respeto a la concentración de los estados de oxidación de Fe, de manera especial en el estado denominado $(Pt\text{-}FeO_x)_i$. Al comparar los resultados obtenidos con los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a distintas condiciones de pH, se observa un incremento de la concentración del estado de oxidación $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ al trabajar a un pH 6. Bajo estas condiciones, se alcanzaron valores de concentración del estado $Pt\text{-}FeO_x$ entre 11.0 y 12.7%, mientras que, para un pH de 4, la máxima concentración fue de 8.5%.

La diferencia entre los porcentajes del estado de oxidación de las especies $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ está relacionada con lo expuesto en el capítulo 4. En este se indicó que, las condiciones de pH entre los PZC de los componentes del soporte, favorecen la adsorción electrostática selectiva del precursor metálico sobre uno de los componentes del soporte [26,109]. Para el caso de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, el co-soporte posee un PZC de 6.9, mientras que el PZC del soporte base TiO_2 tiene un valor de 5.2. Por lo tanto, a una condición de pH 6.0, ocurre una mayor adsorción electrostática selectiva de Pt sobre FeO_x, en comparación a la obtenida con un pH de 4.0. Esto a su vez, ha sido confirmado con los resultados obtenidos en los espectros XPS Fe 2p de cada una de las muestras.

Además del pH de síntesis, se observa en la Tabla 5.1, que la temperatura de calcinación puede afectar la formación de los sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$. Al comparar los resultados obtenidos con los catalizadores sintetizados a un pH de 4.0, se evidencia un incremento en la concentración de los sitios $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ de 4.5 a 8.5%, al variar la temperatura de calcinación de 200 a 300 °C, respectivamente. Esto sugiere que, para los catalizadores preparados a un de pH 4 (condición de mayor capacidad de adsorción de Pt, Figura 3.5), una temperatura de calcinación más alta afecta a la distribución de los átomos de Pt, favoreciendo a una mayor deposición del metal noble sobre la superficie FeO_x. Por otra parte, para los catalizadores preparados a un pH de 6.0, se observó que las condiciones de pretratamiento no alteran de manera significativa a la concentración de los sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$, formados por la adsorción electrostática selectiva de Pt sobre el co-soporte FeO_x, que fue previamente depositado sobre TiO_2.

5.1.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los resultados detallados en la sección 5.1.1, han permitido distinguir la formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$, que depende tanto de las condiciones de pH de síntesis como de la temperatura de calcinación. Estos resultados se correlacionan con los obtenidos por la técnica de caracterización de reducción a temperatura programada (TPR) para cada uno de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, Pt/TiO_2 y sus respectivos soportes. Los perfiles de TPR de estos catalizadores se indican en la Figura 5.3.

Los resultados de la Figura 5.3a, muestran que el soporte puro TiO_2 es un óxido estable, debido a que no se han identificado peaks de reducción considerables durante el análisis TPR de este material. En los perfiles de TPR de los catalizadores Pt/TiO_2, se observa un peak de reducción con máximo entre 80 y 150 °C correspondiente a la reducción de especies oxidadas de Pt (PtO_x) [32,41,42,103]. A partir de 450 °C se observa una leve de reducción de TiO_2, que podría conllevar a la generación de especies reducibles TiO_x [132]. A su vez, las especies TiO_x producidas por la migración de H_2 (efecto *spillover*) proveniente de Pt, pueden suministrar oxígeno reactivo a la superficie del catalizador y son capaces de reducir el grado de interacción entre la molécula de CO y los sitos de adsorción del metal noble durante la reacción PROX [8,18].

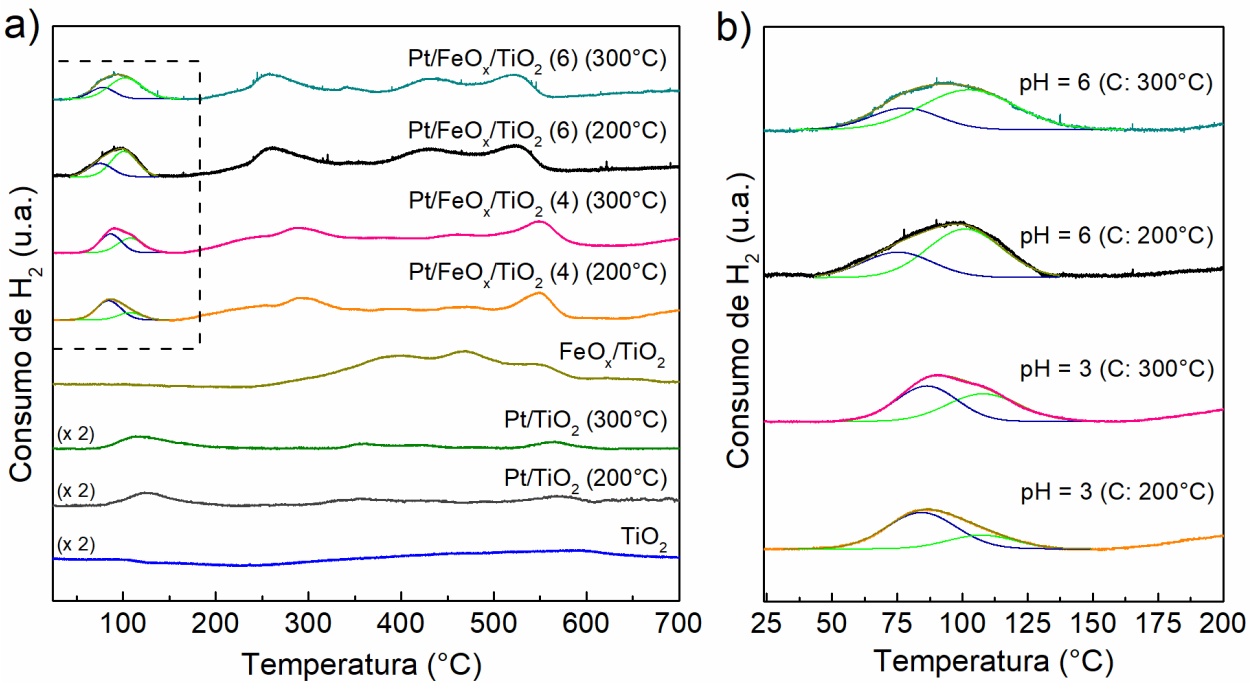

Figura 5.3. Perfiles de TPR de a) los soportes y catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a valores de pH de 4.0 y 6.0, calcinados previamente a 200 y 300 °C; y, b) los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ en la zona de reducción de baja temperatura (25 – 200 °C).

En el caso del soporte FeO_x/TiO_2, se observan tres peaks de reducción a alrededor de 400, 480 y 540 °C. El primer peak se ha asociado a la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+}, seguido del peak de reducción de Fe^{2+} hacia el estado metálico Fe^0 [41,126]; mientras que el tercero ha sido atribuido a la reducción de especies oxidadas del soporte base TiO_2 [18,42].

Asimismo, se analizaron por TPR, los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a diferentes valores de pH y calcinados a 200 y 300 °C (Figura 5.3a). Los perfiles de TPR de cada uno de estos materiales mostraron cuatro peaks de reducción a temperaturas cercanas a 100 °C, 280 °C, 420-470 °C y 540 °C. De manera similar a los catalizadores Pt/TiO_2, el peak de reducción a la más alta temperatura ha sido asignado a la reducción parcial de TiO_2. Mientras que, los peaks de reducción a 280 °C y 440 °C han sido asociados a la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} y de Fe^{2+} hacia Fe^0, respectivamente [126].

Al comparar los peaks de reducción de las especies oxidadas de Fe con los observados en el perfil de TPR del soporte FeO_x/TiO_2 sin Pt, se observa claramente un desplazamiento hacia menores temperaturas. Esto significa que la presencia de Pt acelera la reducción de las especies oxidadas de Fe y Ti a través del efecto *spillover* de H_2. Además, es un indicativo de los diferentes tipos de interacción generados entre Pt y las especies FeO_x en la superficie del soporte [9,30,122,133].

En los perfiles de TPR de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ se observa una zona de consumo de H_2 a baja temperatura, con un máximo a 100 °C. Para determinar la presencia de las diferentes especies asociadas a esta zona de reducción, se realizó la deconvolución de la misma en dos peaks, como se muestra en la Figura 5.3b. La primera zona de reducción, con un máximo a 85 °C, corresponde a la reducción de especies oxidadas de Pt hacia su estado metálico. Mientras que la segunda zona de reducción, con un máximo en 110°C, ha sido atribuida a la reducción parcial de especies oxidadas de Fe que se encuentran en íntimo contacto con Pt, denominadas como $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ [4,9,102,120,126].

Con el fin de identificar las diferencias entre los perfiles de reducción de los catalizadores preparados a valores de pH de 4.0 y 6.0, calcinados previamente a 200 y 300 °C, se determinó el consumo de H_2 en todos los casos. Para esto, se han dividido los perfiles de reducción en dos diferentes zonas: una zona de reducción a baja temperatura (BT), que comprende la reducción de las especies PtO_x y $(Pt\text{-}FeO_x)_i$, en un rango de temperatura de 25 a 150 °C; y, una zona de reducción a alta temperatura (AT), que comprende la reducción de las especies oxidadas FeO_x y TiO_x del soporte. Los resultados correspondientes al consumo de H_2 se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Consumo de H_2 en las zonas de reducción de baja (BT) y alta temperatura (AT) para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a pH de 4.0 y 6.0, y calcinados a 200 y 300 °C.

Catalizador	**Consumo de H_2 (μmol/g_{cat})**			**Consumo de H_2 normalizado en la región BT (mol H_2/mol Pt)**		
	Región Baja T.	**Región Alta T.**	**Total**	**PtO_x**	**$(Pt\text{-}FeO_x)_i$**	**Total**
TiO_2	-	42.6	42.6	-	-	-
Pt/TiO_2 (C: 200 °C)	96.7	143.0	239.7	1.93	-	1.93
Pt/TiO_2 (C: 300 °C)	101.0	153.8	254.8	2.01	-	2.01
FeO_x/TiO_2	-	716.8	716.8	-	-	-
$Pt/FeO_x/TiO_2$ (pH 4, C: 200°C)	109.2	819.5	928.8	1.81	0.68	2.49
$Pt/FeO_x/TiO_2$ (pH 4, C: 300°C)	130.9	831.1	962.0	1.55	1.43	2.98
$Pt/FeO_x/TiO_2$ (pH 6, C: 200°C)	163.4	799.7	963.1	1.11	2.61	3.72
$Pt/FeO_x/TiO_2$ (pH 6, C: 300 °C)	159.3	784.9	944.2	1.06	2.57	3.63

La cantidad de H_2 consumido para reducir las especies oxidadas de Pt es similar para los dos catalizadores Pt/TiO_2. En ambos casos, se determinó una relación molar H_2/Pt cercana a 2.0 en la zona de reducción PtO_x, lo que confirma la reducción completa de especies Pt^{4+} hacia el estado metálico Pt^0. Por otra parte, se observa un mayor consumo de H_2 en la zona de reducción a baja temperatura en los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, sugiriendo la existencia de otro tipo de especies oxidadas en la superficie del catalizador, denominadas como sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$.

Adicionalmente, se han comparado los valores correspondientes al consumo de H_2 en la reducción de las diferentes especies oxidadas en la zona BT. En la Tabla 5.2, se evidencia un menor consumo de H_2/mol Pt en la reducción la especies PtO_x en los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, en relación al obtenido con Pt/TiO_2. Estos resultados sugieren que una concentración determinada de Pt se encuentra en íntimo contacto con las especies oxidadas FeO_x $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ en la superficie del catalizador, que son más difíciles de reducir. Además, la concentración de estas especies depende tanto del pH de síntesis como de la temperatura de calcinación.

Los valores correspondientes al consumo de H_2 normalizado por mol de Pt para la reducción de las especies $(Pt\text{-}FeO_x)_i$, fueron mayores para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a un pH de 6.0, en relación a los obtenidos bajo condiciones de pH 4.0. Si se analiza el efecto de la temperatura de calcinación, se observa que en el catalizador sintetizado a pH 4.0 y calcinado a 200 °C, alrededor del 10% de los átomos de Pt se encuentran en íntimo contacto con las especies superficiales FeO_x. A su vez, al trabajar a una temperatura de calcinación de 300 °C, la proporción de los átomos de Pt presentes en las zonas $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ se incrementa en un 20%. Esto indicaría que, para los catalizadores preparados a pH 4.0, la concentración de las especies aumenta debido a la oxidación de las interfaces $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ durante la calcinación a más alta temperatura.

Por otra parte, se evidencia que no existe un efecto considerable de la temperatura de calcinación en los catalizadores preparados a pH 6.0. Así, para las temperaturas de calcinación de 200 °C y 300 °C, se determinó que cerca del 45% de los átomos de Pt se encuentra presente en los sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$, lo cual parecería ser un límite de concentración que se puede alcanzar.

Los resultados obtenidos mediante la técnica TPR concuerdan con las conclusiones alcanzadas en el análisis de los espectros XPS Fe 2p (Figura 5.2 y Tabla 5.1). Esto permite sugerir que, una condición de pH de síntesis (pH = 6.0) comprendida entre los PZC de los componentes del soporte (PZC_{FeOx} = 6.9 y PZC_{TiO2} = 5.2) favorece la generación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$, generados mediante la adsorción electrostática selectiva del complejo aniónico de Pt (CPA) sobre la superficie del co-soporte FeO_x. Además, bajo estas condiciones de pH de síntesis, la cantidad de dichas especies en la superficie del soporte dual FeO_x/TiO_2, no cambia con la temperatura de calcinación entre 200 y 300 °C.

5.1.1.3 Espectroscopía infrarroja (DRIFTS)

Se realizaron análisis DRIFTS "*operando*" en condiciones de reacción PROX, para determinar el efecto de la adición del co-soporte FeO_x en la actividad de los catalizadores de Pt calcinados a 200 y 300 °C, posteriormente reducidos a 100 °C. En los espectros DRITFS de los catalizadores Pt/TiO_2 y $Pt/FeO_x/TiO_2$ (Figuras B.1-B.6, Anexo B), se distinguen dos diferentes

zonas: La primera región (2200-1800 cm^{-1}) correspondiente a la adsorción de CO en la superficie de Pt; y la segunda, a números de onda menores que 1700 cm^{-1}, atribuida a la presencia de grupos funcionales, como carbonatos, en la superficie del soporte [5,54,130]. En la Figura 5.4 se muestran los espectros DRIFTS de los catalizadores Pt/TiO_2 durante la reacción PROX a 75 °C, en un rango de número de onda entre 2200 y 1900 cm^{-1}.

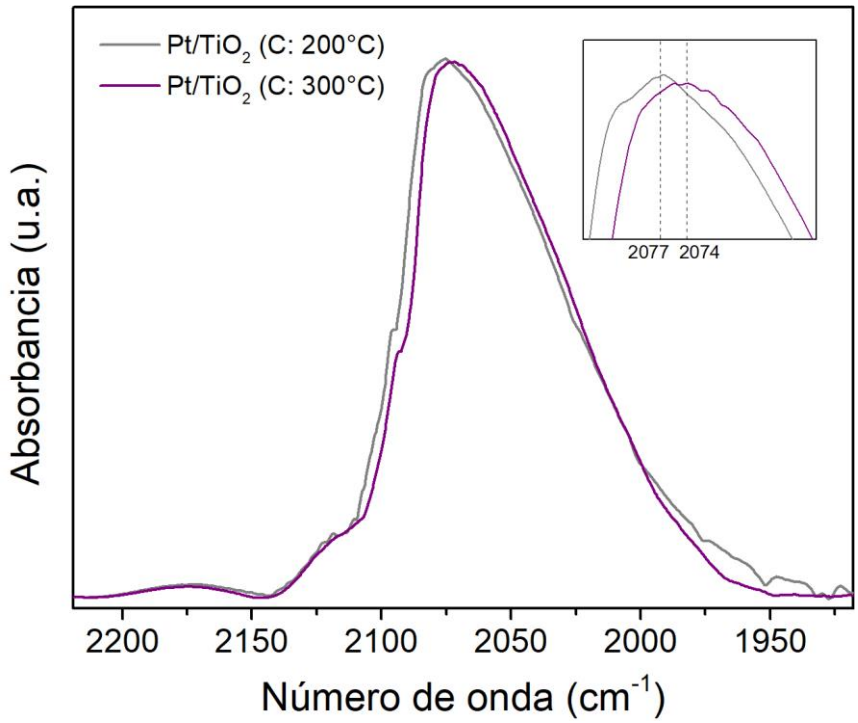

Figura 5.4. Espectros DRIFTS "*operando*" en condiciones de reacción PROX para los catalizadores Pt/TiO_2, calcinados a 200 y 300 °C, y posteriormente reducidos a 100 °C.

En la primera zona de los espectros DRIFTS de los catalizadores Pt/TiO_2 (2200-1800 cm^{-1}), se observaron dos peaks a diferentes números de onda: La banda que aparece con un máximo a 2077-2074 cm^{-1} (Figura 5.4), se atribuye a la adsorción de CO en forma lineal sobre los sitios activos de Pt con distinto entorno de coordinación [134–136]. Además, como se observa en las Figuras B.1 y B.2 (Anexo B), existe la presencia de un peak en un rango de número de onda comprendido entre 1840 y 1820 cm^{-1}, que se atribuye a la adsorción de CO puente sobre la superficie de Pt [4,5,54]. Sin embargo, no se consideró esta zona espectral para un análisis comparativo, debido a que su intensidad es mucho menor en relación a la observada por el CO adsorbido en forma lineal.

En la Figura 5.4, además del peak atribuido a la adsorción lineal de CO sobre Pt en los catalizadores Pt/TiO_2, se observaron dos peaks a 2170 y 2121 cm^{-1}, correspondientes a la presencia de la fase gaseosa de CO (ramas R- y P-) [22,50], debido a que se trabajó en condiciones de reacción PROX en modo "*operando*", que, a su vez, permitieron determinar la actividad catalítica en términos de energía de activación aparente (E_{ap}) y velocidad de reacción (TOF), que se detallan en

la sección 5.2.2. Al comparar las zonas de adsorción lineal de CO en los catalizadores Pt/TiO_2 calcinados a 200 y 300 °C y posteriormente reducidos a 100 °C, no se distinguieron diferencias considerables entre los dos espectros. No obstante, se observa un ligero desplazamiento de la banda de adsorción de CO hacia menores números de onda para el catalizador calcinado a 300 °C. Esto puede ser un indicativo de una mayor interacción entre Pt-CO, que, a su vez, puede generar la elongación del enlace C=O, favoreciendo a una mayor actividad catalítica en la reacción PROX [118,136,137]. Sin embargo, estos resultados no son concluyentes debido a la pequeña diferencia observada entre las longitudes de onda para los dos catalizadores Pt/TiO_2.

Por otra parte, en la Figura 5.5 se observan los espectros DRIFTS de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a pHs de 4.0 y 6.0, calcinados a 200 y 400 °C y posteriormente reducidos a 100 °C. De manera similar que en los espectros de la Figura 5.4, se observan tres peaks en el rango comprendido entre 2200 y 1900 cm^{-1}, correspondientes a la fase gaseosa de CO (a 2170 y 2121 cm^{-1}) y la banda de adsorción de CO lineal en Pt (2072-2067 cm^{-1}). Si se compara el valor de la banda de adsorción lineal de CO de los catalizadores Pt/TiO_2 con la obtenida por los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, se observa un desplazamiento del peak hacia un menor número de onda. Un comportamiento similar ha sido observado por Siani et al. [113,119,121] y Farrauto et al. [53], para catalizadores $Pt\text{-}Fe/SiO_2$ y $Pt\text{-}Fe/Al_2O_3$, respectivamente, quienes sugieren que este desplazamiento hacia menores números de onda se debe a que la presencia de especies oxidadas de Fe incrementa la densidad electrónica de Pt, favoreciendo la retro-donación de electrones desde Pt hacia los orbitales 2p anti-enlace de CO. Esto genera un debilitamiento del enlace C=O, que, a su vez, puede favorecer a la actividad catalítica de este tipo de catalizadores en la reacción PROX [33,113,118,119,138].

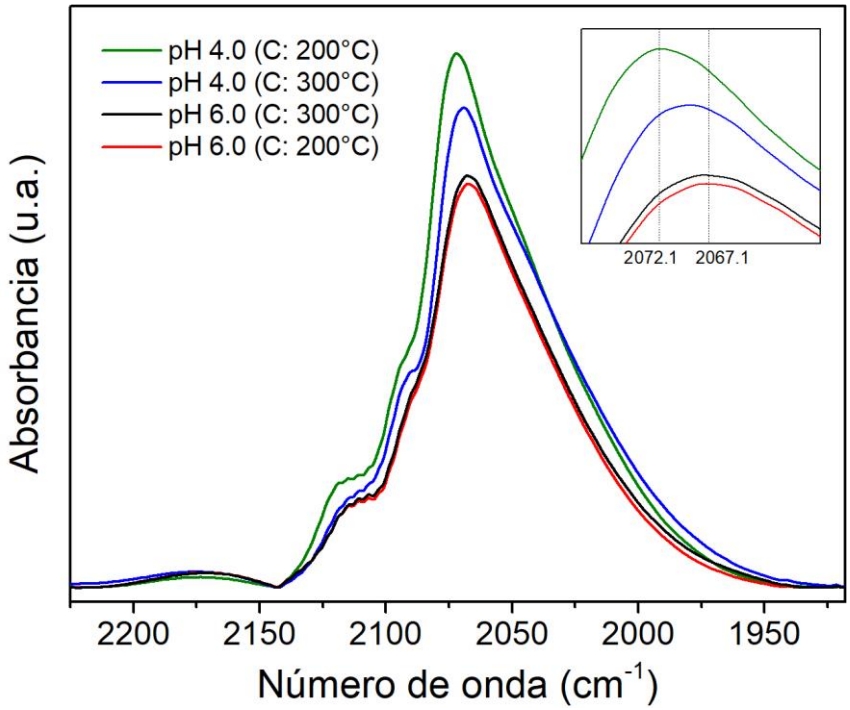

Figura 5.5. Espectros DRIFTS "*operando*" en condiciones de reacción PROX para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a pHs de 4.0 y 6.0, calcinados previamente a 200 y 300 °C y reducidos a 100 °C.

Adicionalmente, se observa que la intensidad del peak del espectro de adsorción de CO es menor para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ en relación a la obtenida por Pt/TiO_2. Esto permite sugerir que la quimisorción de CO puede ser afectada por la presencia de óxidos de Fe en la superficie del catalizador. Sin embargo, no es posible concluir este hecho, debido a que la naturaleza y la generación de efectos geométricos y electrónicos en la fase activa de cada uno de estos catalizadores es distinta.

Por otra parte, en el inserto de la Figura 5.5 se distingue el desplazamiento de la banda de adsorción lineal de CO sobre Pt hacia menores números de onda, para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a pH 6.0. Asimismo, para los catalizadores preparados a pH 4.0, se observa un ligero desplazamiento de la banda de adsorción lineal de CO, para el caso de los catalizadores calcinados a 300 °C en relación de los calcinados a 200 °C. En la Figura 5.6 se muestra la tendencia de la banda de adsorción lineal de CO obtenida para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a distintas condiciones de pH y de temperatura de calcinación.

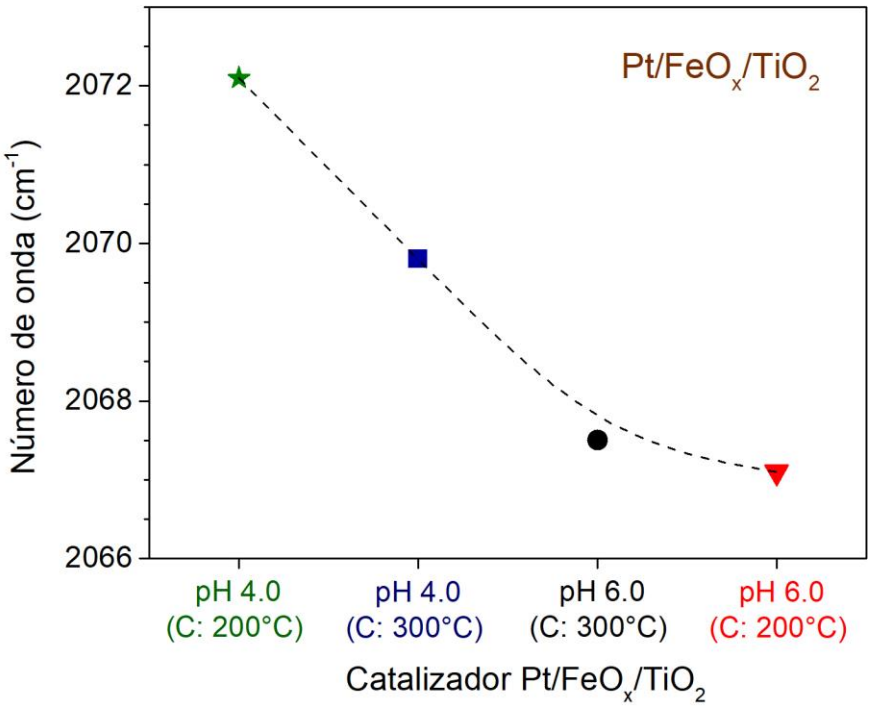

Figura 5.6. Banda de CO lineal obtenida en los espectros DRIFTS "*operando*" para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a pHs de 4.0 y 6.0, previamente calcinados a 200 o 300 °C, y reducidos a 100 °C.

En la Figura 5.6, se observa que el mayor número de onda de la banda de adsorción lineal de CO se alcanzó con el catalizador preparado a un pH de 4.0 y calcinado a 200 °C. Mientras que, el menor número de onda fue obtenido con los catalizadores preparados a pH 6.0, sin distinguir diferencias significativas entre los catalizadores calcinados a diferentes temperaturas. Esto podría significar que, para los catalizadores preparados a pH 6.0, existe un mayor incremento en la densidad electrónica de Pt, generado por una mayor interacción $Pt\text{-}FeO_x$ en la superficie del

catalizador [53,118,119,138]. Estos resultados confirman lo obtenido mediante las técnicas de XPS y TPR, en donde se determinó que existe una mayor concentración de sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ en el catalizador preparado a condiciones de pH comprendidas entre los PZCs de los componentes del soporte FeO_x/TiO_2.

5.1.1.4 Determinación de la dispersión de Pt (Quimisorción de CO)

Mediante la técnica de quimisorción de CO en equilibrio, se determinaron los valores de dispersión de Pt (D_{Pt}) tanto para los catalizadores Pt/TiO_2 preparados a pH 3.0, como para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a valores de pH de 4.0 y 6.0 y calcinados a 200 y 300 °C. A partir de los valores obtenidos de D_{Pt}, se calculó el tamaño de cristalito de Pt (d_{Pt}) promedio para cada uno de los casos. Los resultados correspondientes a D_{Pt} y d_{Pt}, se resumen en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Dispersión de Pt en los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a diferentes valores de pH y temperatura de calcinación.

Catalizador	$T_{calc.}$ (°C)	[Pt] (%)	D_{Pt} (%)[a]	d_{Pt} (nm)[b]	d_{Pt} (nm)[c]
Pt/TiO_2 (pH 3)	200	1.0	87.5	1.3	1.9 ± 0.7
Pt/TiO_2 (pH 3)	300	1.0	83.7	1.4	1.8 ± 0.8
$Pt/FeO_x/TiO_2$ (pH 4)	200	1.0	96.4	1.1	1.7 ± 0.6
$Pt/FeO_x/TiO_2$ (pH 4)	300	1.0	91.2	1.2	1.2 ± 0.4
$Pt/FeO_x/TiO_2$ (pH 6)	200	0.9	97.6	1.1	0.8 ± 0.3
$Pt/FeO_x/TiO_2$ (pH 6)	300	0.9	95.9	1.1	0.8 ± 0.3

[a] Determinado por quimisorción de CO con la consideración CO/Pt = 1:1
[b] Determinado a partir de d_{Pt} obtenido por quimisorción de CO considerando una forma hemiesférica
[c] Determinado por TEM

Los valores de D_{Pt} en los catalizadores Pt/TiO_2 calcinados a 200 y 300 °C varían entre 87 y 83%, respectivamente. Los valores de D_{Pt} obtenidos para este tipo materiales han sido mucho mayores en comparación a otros catalizadores con similar composición metálica [139–142]. Por ejemplo, Lui y colaboradores [124], prepararon catalizadores Pt/TiO_2 por el método de deposición-precipitación y calcinados a 500 °C, donde se reportaron valores de D_{Pt} entre el 10 y 40%, con tamaños de partícula entre 12 y 3 nm, respectivamente.

Al comparar los valores de D_{Pt} de los catalizadores Pt/TiO_2 con los obtenidos con $Pt/FeO_x/TiO_2$, se observa que la presencia del co-soporte FeO_x favorece a una mejor distribución metálica en la superficie del catalizador, alcanzando mayores valores de dispersión de Pt. Así, para todos los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, se observa un valor de D_{Pt} comprendido entre el 91 y 98%, con tamaños de cristalito de Pt de alrededor 1 nm. Estos valores de dispersión, pueden ser comparados con los obtenidos con catalizadores sintetizados por deposición de capa

atómica (ALD, por sus siglas en inglés *atomic layer deposition*), en los que se ha determinado una dispersión de Pt cercana al 90% [143,144]; sin embargo, ADL es un método de síntesis costoso y las condiciones de preparación son difíciles de controlar [145,146].

De acuerdo a los resultados de la Tabla 5.3, se observa que no existe una influencia significativa del pH de síntesis y de la temperatura de calcinación de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, en la D_{Pt} obtenida para cada caso. Los resultados de dispersión de Pt en estos materiales (D_{Pt} > 91%), pueden ser comparados con las dispersiones obtenidas en los catalizadores de Pt soportado en xerogel de carbono, estudiados por Lambert y Regalbuto [75]. Dichos catalizadores han sido sintetizados por el método de adsorción electrostática y han alcanzado valores de dispersión de Pt cercana al 85%, con tamaños de cristalito de Pt de 1.2 nm. Sin embargo, en ese estudio no se ha analizado la influencia de la temperatura de calcinación y se ha trabajado únicamente a la condición de pH en la que se logra la mayor capacidad de adsorción de metal noble.

Por lo tanto, se puede indicar que mediante el empleo del método de síntesis por adsorción electrostática selectiva, es posible obtener catalizadores con alta dispersión de Pt, lo cual permite tener un mejor aprovechamiento del metal noble depositado en la superficie del co-soporte, a través de condiciones de síntesis fácilmente controlables [2,6]. Los resultados de dispersión y los tamaños de cristalito de Pt obtenidos para cada catalizador, han sido corroborados mediante el análisis de microscopía electrónica de transmisión, que se muestran en la sección 5.1.5.

5.1.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la Figura 5.7, se muestran las imágenes TEM y la distribución del tamaño de cristalito de Pt (del inglés *Pt crystallite*, inserto en cada micrografía) para los catalizadores Pt/TiO_2 preparados a un pH de 3 y calcinados a 200 y 300 °C.

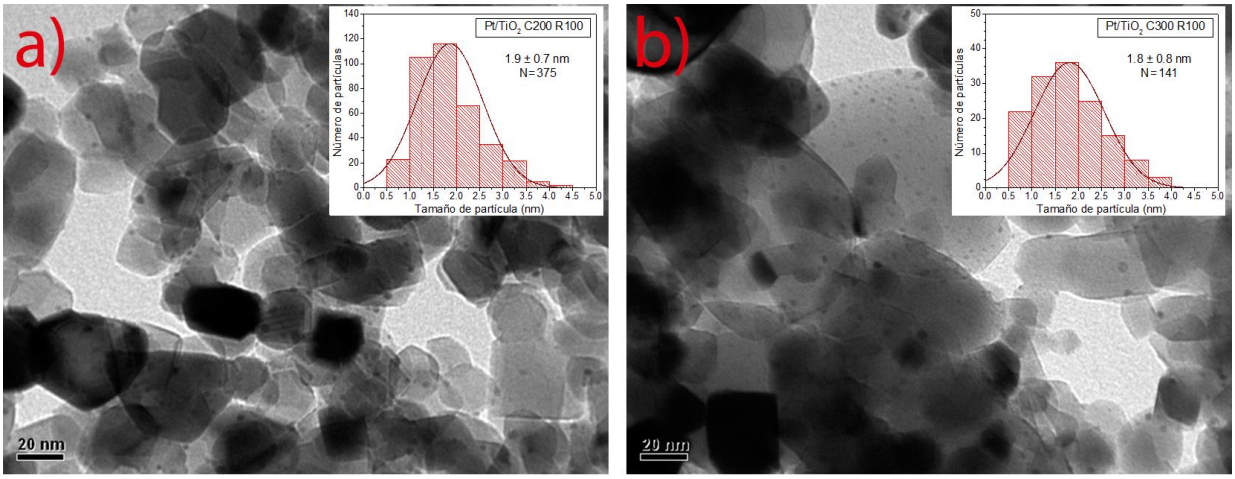

Figura 5.7. Imágenes TEM de los catalizadores Pt/TiO_2 sintetizados a un pH de 3.0 y calcinados a a) 200 °C y b) 300 °C y reducidos a 100 °C.

En las micrografías TEM de los catalizadores Pt/TiO_2, se pueden diferenciar claramente dos zonas con distinto contraste. La primera, con tamaños de cristalito mayores a 20 nm, que ha sido asociada a la presencia de TiO_2. Mientras que, se pueden observar partículas bien dispersas a lo largo de toda la región analizada, las mismas que han sido atribuidas a presencia de cristalitos de Pt con un tamaño promedio cercano a 2 nm.

Como se observa en la Figura 5.7, no existe un efecto considerable de la temperatura de calcinación con respecto a la dispersión de Pt obtenida en los catalizadores Pt/TiO_2 sintetizados a un pH de 3.0. Estos resultados concuerdan con lo indicado en la sección 5.1.4 (Tabla 5.3), en donde se señaló que la dispersión metálica de ambos materiales se encuentra entre el 84 y 88%.

Del mismo modo, se han obtenido imágenes TEM de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ con el fin de correlacionar esta información, con los resultados de dispersión metálica y tamaños de cristalito de Pt obtenidas por quimisorción de CO. En la Figura 5.8, se pueden observar las imágenes de TEM de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a pHs de 4.0 y 6.0, y calcinados a 200 °C y 300 °C.

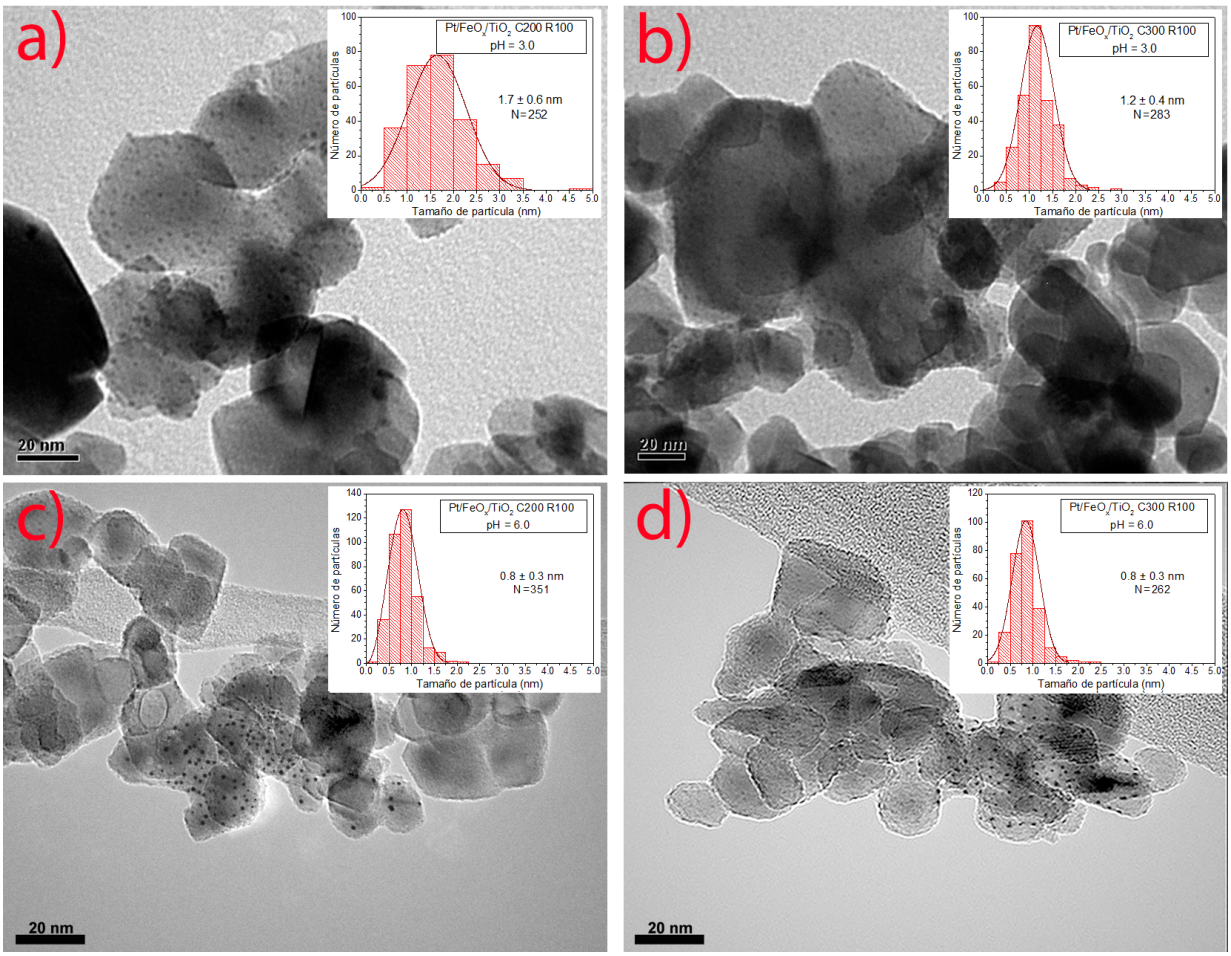

Figura 5.8. Imágenes TEM de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a: a) pH: 4.0, T_{Calc}: 200°C; b) pH: 4.0, T_{Calc}: 300 °C; c) pH: 6.0, T_{Calc}: 200 °C; y d) pH: 6.0, T_{Calc}: 300 °C.

En las micrografías de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, se observan partículas con un tamaño menor a 1.5 nm, que podrían corresponder a cristalitos de Pt depositados en la superficie del soporte compuesto. Además, se han logrado identificar regiones con distinto contraste y diferente distribución de cristalitos de Pt, lo cual podría dar una idea del tipo de deposición preferencial del metal noble sobre uno de los dos componentes del soporte.

Para esto, se ha realizado un análisis TEM-EDX en diferentes zonas del catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$, con el fin de identificar la presencia de cada componente de la muestra en las regiones antes mencionadas. En la Figura 5.9, se indica el análisis EDX de dos zonas del catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparado a pH 4.0 y calcinado a 300 °C.

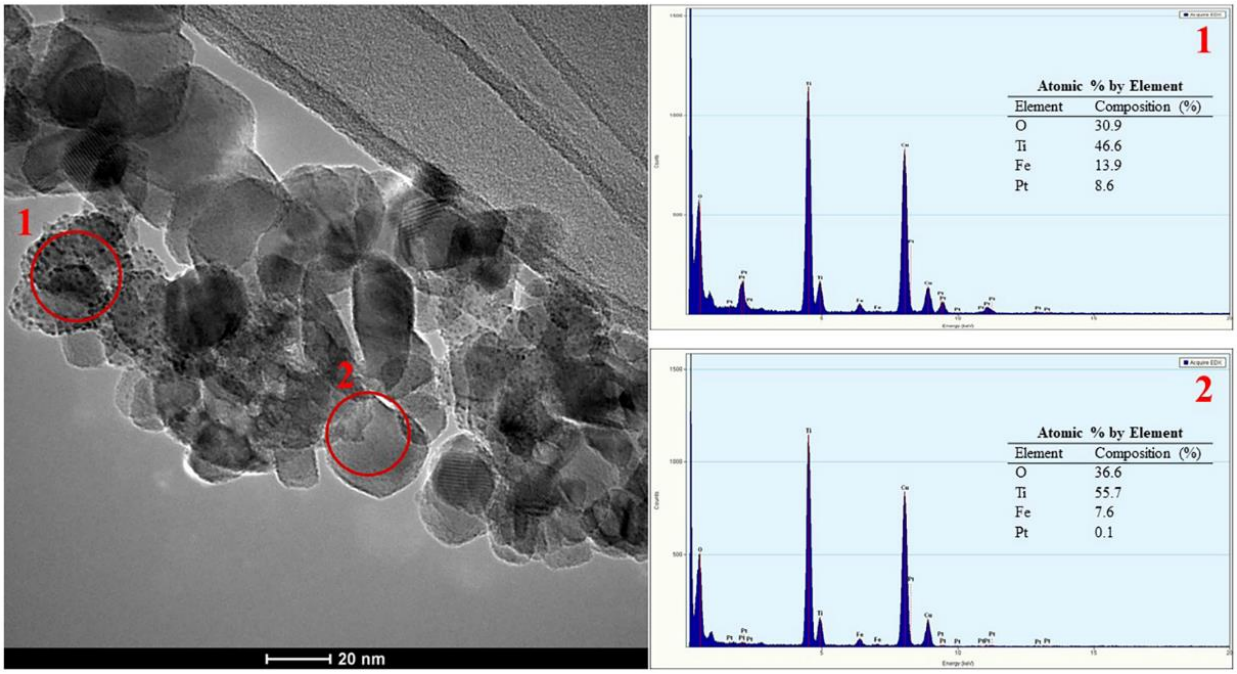

Figura 5.9. Imagen TEM y análisis EDX de superficies de Pt soportado (zona 1) y zonas libres de Pt (zona 2) del catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 4.0, $T_{Calc.}$: 300 °C y $T_{Red.}$: 100 °C.

El análisis EDX ha permitido distinguir la distribución de los componentes del soporte dual (TiO_2 como soporte base y FeO_x como co-soporte) y de los cristalitos de Pt en la superficie del catalizador. Como se observa en la Figura 5.6, la mayor parte de los cristalitos de Pt se encuentra en la zona 1. De acuerdo al análisis EDX, en esta región existe una alta concentración de Pt y Fe, lo cual puede ser un indicativo de la presencia de sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$. Para confirmar este hecho, se ha realizado el análisis EDX en la zona 2 de la imagen TEM, en la cual ha sido posible distinguir únicamente los átomos de Fe, O y Ti que forman parte del soporte compuesto.

Al comparar las micrografías TEM obtenidas con los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a pH de 4.0 con respecto a las obtenidas con las muestras sintetizadas a pH 6.0, se observa una diferencia en la distribución de las partículas de Pt (Figura 5.8). Para los materiales preparados a pH 4.0, la mayoría de los cristalitos de metal se encuentran dispersos en toda la zona correspondiente al soporte FeO_x/TiO_2. Por otra parte, en las micrografías TEM los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a pH 6.0, se observan dos dominios distintos, correspondientes a: 1) la deposición preferencial de Pt sobre FeO_x, y, 2) la presencia de regiones del soporte FeO_x/TiO_2 en las que no se observan cristalitos de Pt. Por lo tanto, se puede indicar que, bajo las condiciones de pH de síntesis de 6.0, se favorece a la formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$, confirmando los resultados obtenidos por las técnicas de XPS y TPR presentados en las secciones 5.1.1 y 5.1.2, respectivamente.

Adicionalmente, se puede indicar que no existe un efecto considerable de la temperatura de calcinación de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ con respecto a la dispersión de Pt en cada uno de los casos. Para los catalizadores preparados a un pH de 4.0, se ha determinado un tamaño de cristalito de Pt promedio de 1.5 nm. Mientras que, para las muestras preparadas a un pH de 6.0, el valor de d_{Pt} fue de 0.8 nm. Estos resultados, a su vez, han sido correlacionados con los obtenidos por quimisorción de CO, llegando a la conclusión que el método de adsorción electrostática selectiva permite obtener catalizadores con altos valores de D_{Pt}, en los que se puede favorecer la deposición del metal noble sobre uno de los componentes del soporte dual FeO_x/TiO_2, a través de la variación de las condiciones de pH de síntesis.

A manera de resumen, en el esquema de la Figura 5.10, se representa la adsorción electrostática del complejo aniónico de Pt (CPA) sobre el soporte FeO_x/TiO_2, en condiciones de pH de 3.0 y 6.0. Además, se muestra la distribución de los componentes de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ durante los procesos de calcinación y reducción a las condiciones mencionadas durante este capítulo. Como se observa en la Figura 5.7, a un pH de 4.0, los grupos hidroxilo de la superficie de ambos componentes del soporte FeO_x/TiO_2, tienden protonarse, debido a que sus PZC son mayores que la condición de síntesis. Este comportamiento favorece únicamente a obtener altos valores de D_{Pt}, como se ha indicado en la sección 5.1.4.

Por otra parte, al trabajar a un pH de síntesis de 6.0, los grupos hidroxilo del soporte base TiO_2 se deprotonan, mientras que los grupos hidroxilo del co-soporte FeO_x tienen a protonarse. Esto se debe a que el pH de síntesis se encuentra entre los PZC de los componentes del soporte, lo cual favorece la adsorción electrostática selectiva de CPA sobre FeO_x. Además, como se indicó en los resultados de quimisorción de CO y las imágenes TEM, a estas condiciones de síntesis, también es posible obtener altos valores de D_{Pt}.

MODELO DE DISTRIBUCIÓN DE LOS COMPONENTES DEL CATALIZADOR $Pt/FeO_x/TiO_2$ PREPARADO POR ADSORCIÓN ELECTROSTÁTICA A DIFERENTES CONDICIONES DE pH

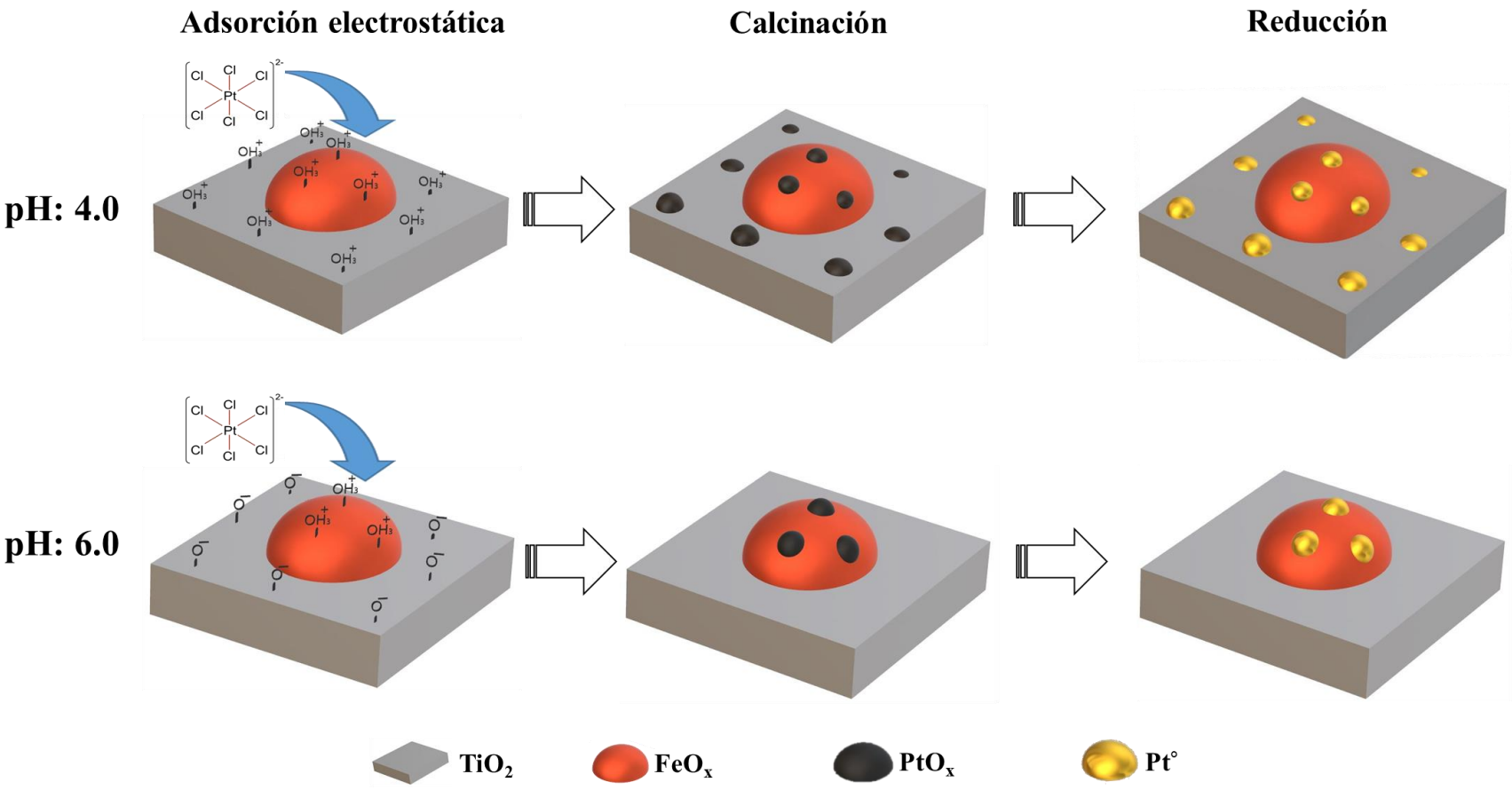

Figura 5.10. Distribución de Pt en el soporte FeO_x/TiO_2 de los catalizadores preparados a pH de 4.0 y 6.0.

Adicionalmente, se observa que el proceso de calcinación permitió formación de especies oxidadas de Pt (PtO_x), además de remover los ligandos del complejo metálico. Mientras que, la reducción en H_2 a 100 °C, condujo a la formación de cristales de Pt^0 en estado metálico. A su vez, si los cristales de Pt^0 están depositados sobre la superficie del co-soporte FeO_x, se favorece a la formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$, los mismos que pueden generar un efecto promotor del catalizador de Pt en la reacción PROX.

5.1.2 Actividad catalítica en la reacción PROX

El estudio de la actividad catalítica de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ se encuentra dividido en dos secciones. En primer lugar, se presenta un análisis comparativo de la actividad catalítica global, en términos de conversión de CO (X_{CO}) y selectividad de O_2 hacia la formación de CO_2 (S_{CO_2}) de los catalizadores preparados a pH de 4.0 y 6.0, previamente calcinados a 200 y 300 °C.

Posteriormente, en la sección 5.2.2, se estudia el efecto de las condiciones síntesis y pretratamiento antes mencionadas, con respecto a la actividad catalítica intrínseca de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, en términos de energía de actividad aparente (E_{ap}) y velocidad de reacción (TOF), obtenidas en la reacción PROX.

5.1.2.1 Actividad catalítica global

En las Figuras 5.11 y 5.12, se presentan las curvas de ignición de la conversión de CO y selectividad hacia CO_2, con respecto a la temperatura, para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a pHs de 4.0 y 6.0 y para las muestras Pt/TiO_2 sintetizadas a un pH de 3.0.

Para los catalizadores Pt/TiO_2 previamente calcinados a 200 o 300 °C, que fueron posteriormente reducidos a 100 °C, se evidencia el efecto de la temperatura de calcinación con respecto a la conversión de CO (Figura 5.11, línea morada). Con el catalizador calcinado a 200 °C, se obtuvieron valores de X_{CO} por debajo del 20%. Sin embargo, para el catalizador calcinado a 300 °C, se puede observar una zona de ignición, llegando a alcanzar valores de conversión de CO del 44% y selectividad hacia CO_2 del 35% a 125 °C (Figura 5.12). Estos resultados son comparables con los reportados por Yamamoto y colaboradores [147], quienes prepararon catalizadores Pt/TiO_2 con d_{Pt} entre 3 y 4 nm y una carga de Pt de ~1 wt.%.

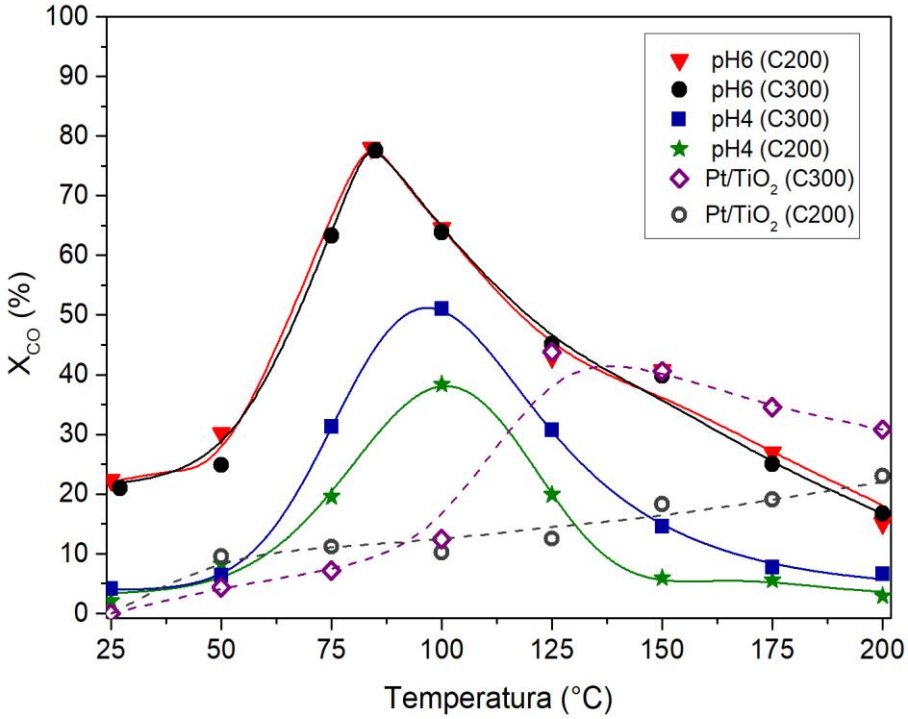

Figura 5.11. Conversión de CO en función de la temperatura para catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a diferentes valores de pH (pH = 4.0 y 6.0) y distintas temperaturas de calcinación (200 °C y 300 °C).

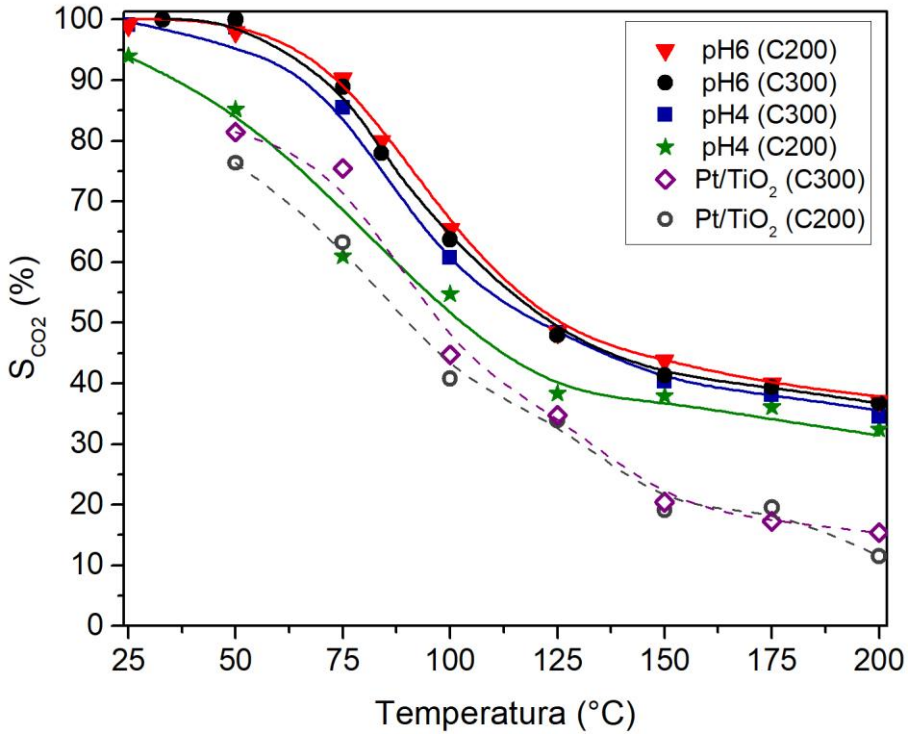

Figura 5.12. Selectividad de O_2 hacia la formación de CO_2 en función de la temperatura para catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a diferentes valores de pH (pH = 4.0 y 6.0) y distintas temperaturas de calcinación (200 °C y 300 °C).

La conversión de CO y selectividad hacia CO_2 en función de la temperatura mostradas por los catalizadores Pt/TiO_2, se explican al considerar que la reacción tiene lugar en la superficie de Pt, a través de un mecanismo Langmuir-Hinshelwood, en donde las moléculas de CO, H_2 y O_2 compiten por los mismos sitios activos. De acuerdo a este mecanismo de reacción PROX, las temperaturas bajas ($T_{reacción}$ < 100 °C) favorecen la adsorción de CO con respecto a H_2. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura, la desorción de CO aumenta, lo cual favorece la adsorción de hidrógeno y su posterior reacción con oxígeno para formar agua [52]. Esto, a su vez, permite explicar la disminución de la selectividad hacia CO_2 con el aumento de temperatura.

Este comportamiento se explica detalladamente en el trabajo realizado por Guerrero y Wolf [148], quienes propusieron un modelo continuo de la reacción PROX con un catalizador Pt/TiO_2, a través de un mecanismo Langmuir-Hinshelwood basado en el acoplamiento de CO con OH para la formación de CO_2 [149,150]. En el Anexo E se muestra el mecanismo de reacción, las consideraciones y el modelo utilizado para obtener las velocidades de consumo de CO (r_{CO}) y de H_2 (r_{H2}) a distintas temperaturas, que se representan en la Figura 5.13.

Como se observa en la Figura 5.13a, la curva de X_{CO} vs. Temperatura tiene una tendencia "tipo volcán" similar a las obtenidas con los catalizadores Pt/TiO_2 y $Pt/FeO_x/TiO_2$ de este trabajo (Figura 5.12). Esta tendencia está relacionada con las velocidades de consumo de CO e H_2 de la Figura 5.13b, donde se observa que, a altas temperaturas, el valor de r_{H2} supera al de r_{CO}, el cual llega a un máximo y comienza a disminuir debido a la mayor velocidad de desorción de CO que ocurre en estas condiciones. Esto a su vez, permite tener una mayor cantidad de sitios disponibles para la adsorción de H_2 y su posterior reacción con oxígeno para formar H_2O.

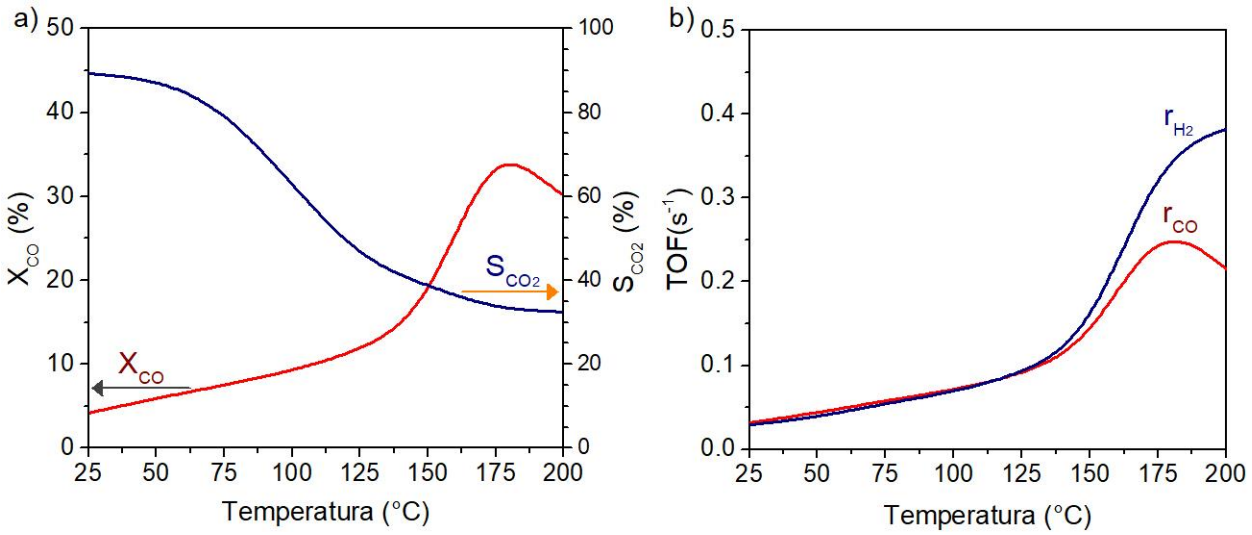

Figura 5.13. Valores de a) X_{CO} y S_{CO2} y b) r_{CO} y r_{H2} obtenidos con el modelo continuo simplificado para la reacción PROX a través del acoplamiento de CO con OH para la formación de CO_2.

Al comparar la tendencia de la conversión de CO alcanzada por los catalizadores de este trabajo, con la obtenida en el modelo matemático de la Figura 5.13, se observa que la temperatura donde se obtiene el valor máximo de X_{CO} es distinta. Este hecho se debe a que el mecanismo de reacción PROX podría ser diferente para cada catalizador, debido a que el método de síntesis y las condiciones de pretratamiento son distintas. Sin embargo, las tendencias de las curvas de X_{CO}, r_{CO} y r_{H2} de la Figura 5.13 han permitido explicar la razón de la disminución de X_{CO} luego de haber alcanzado un valor máximo a una temperatura de reacción específica para cada catalizador.

Por otra parte, en las Figuras 5.11 y 5.12 se observa que el catalizador Pt/TiO_2 calcinado a 300 °C tiene una mayor actividad catalítica que el catalizador calcinado a 200 °C. Este comportamiento probablemente está relacionado con un mayor grado de interacción metal-soporte entre los átomos de Pt y la superficie de TiO_2 [81]. Esto se confirma, al comparar los valores del consumo de H_2 obtenido en los análisis de TPR de ambos materiales (Tabla 5.2), donde se observó un mayor consumo de H_2 para el catalizador calcinado a 300 °C, en relación al obtenido con el material calcinado a 200 °C.

Las curvas de ignición de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ de las Figuras 5.11 y 5.12 (líneas roja y negra – pH 6.0, y azul y verde – pH 3.0), muestran que la presencia del óxido de hierro genera un efecto promotor en el catalizador de Pt, aumentando la conversión de CO y la selectividad hacia CO_2, con respecto a los catalizadores Pt/TiO_2. Los catalizadores preparados a pH 4.0, alcanzaron la máxima X_{CO} a 100 °C, con valores de alrededor del 40% y 50%, dependiendo de la calcinación. Por otro lado, con los catalizadores sintetizados a pH 6.0, se obtuvo una máxima X_{CO} cercana al 80%, a una temperatura de reacción más baja (85 °C), sin tener una influencia significativa de la temperatura de calcinación.

De acuerdo a reportes previos de otros autores, el efecto promotor se debe a que la presencia de un óxido de un metal de transición favorece a la generación de sitios activos para la adsorción y disociación de la molécula de oxígeno; que, a su vez, puede reaccionar con una molécula de CO adsorbida en los sitios activos de Pt presentes en la superficie del catalizador [4,8,33,151].

Cabe mencionar que se ha analizado la actividad catalítica tanto del soporte base TiO_2 como del soporte compuesto FeO_x/TiO_2, en los que se obtuvieron valores de conversión de CO menores al 5 %, que se detallan en el Anexo C. Al depositar Pt sobre ambos tipos de soporte, la actividad catalítica mejora drásticamente, pero de manera más considerable en el soporte compuesto FeO_x/TiO_2.

En los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, la conversión de CO aumenta hasta cierto valor de temperatura (80 - 100 °C); sin embargo, a temperaturas más altas, la actividad catalítica comienza a disminuir, como en el caso del catalizador Pt/TiO_2. Esta tendencia "tipo volcán" que sigue la conversión de CO con respecto a la temperatura, ha sido reportada previamente en distintas investigaciones, dentro de las cuales se han utilizado catalizadores $Pt\text{-}FeO_x/CeO_2$ [9], Pt/Fe-Zr [41], Pt-Fe/mordenita [110], Pt-Fe/zeolitas [138,152], $PtFe/SiO_2$ [119,121] para la reacción PROX.

Al comparar estos resultados con los obtenidos mediante las técnicas de XPS y TPR, se puede sugerir que el incremento de la actividad catalítica de los materiales preparados a pH 6.0, está relacionado con la presencia de una mayor concentración de sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$, tomando en cuenta que los valores de D_{Pt} son similares [151]. Como se ha explicado en las secciones anteriores, la formación de zonas de íntimo contacto entre átomos de Pt y especies oxidadas de Fe (FeO_x) es favorecida al trabajar a un pH de síntesis comprendido entre los PZC de los componentes del soporte, utilizando un precursor aniónico (CPA).

El efecto promotor observado con los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a pH 4.0 y calcinados a mayor temperatura, ha sido también relacionado con la concentración de átomos de Pt en íntimo contacto con especies FeO_x. Como se observa en los resultados de XPS (Tabla 5.2) y TPR (Tabla 5.3), la concentración de sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ es mayor para los catalizadores calcinados a 300 °C, en comparación con la obtenida a 200 °C. Esto a su vez, permite concluir que, una mayor concentración de sitios catalíticos $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ puede generar un mayor efecto promotor en este tipo de catalizadores utilizados en la reacción PROX.

5.1.2.2 Actividad catalítica intrínseca

Se llevaron a cabo ensayos cinéticos con los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a distintas condiciones de síntesis y pretratamiento, con el fin de evaluar la actividad intrínseca de cada uno de estos materiales durante la reacción PROX. Esto ha permitido obtener la relación existente entre la velocidad de reacción por átomos expuestos de Pt (TOF) y la temperatura, que se representa en los gráficos tipo-Arrhenius de la Figura 5.14.

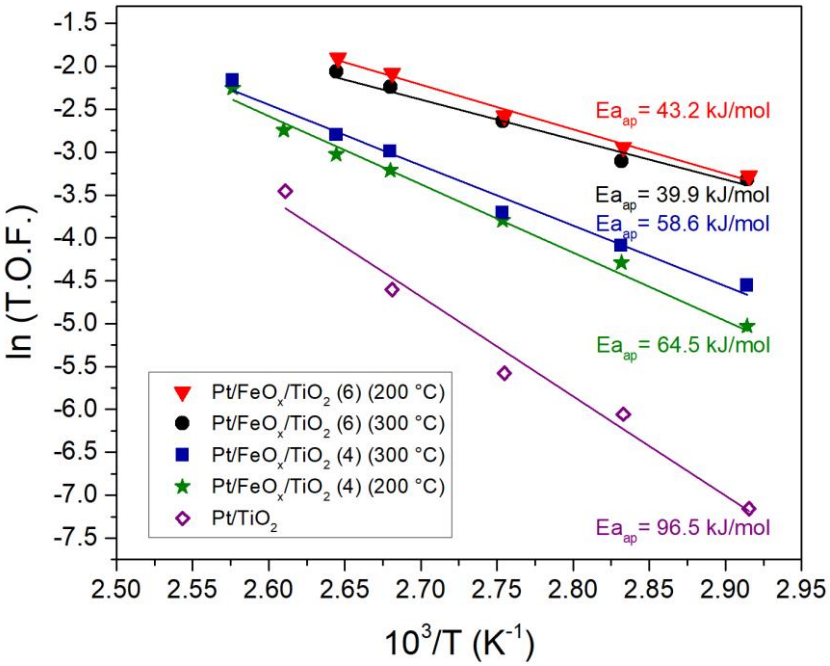

Figura 5.14. Gráficos de Arrhenius de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, preparados a diferentes valores de pH (pH = 4.0 y 6.0) y distintas temperaturas de calcinación (200 °C y 300 °C), utilizados en la reacción PROX.

La Figura 5.14 muestra que la velocidad de reacción TOF, varía con respecto a la temperatura y al tipo de catalizador utilizado. En cada caso, se ha determinado la energía de activación aparente (E_{ap}) a través de la ecuación de Arrhenius (Ecuación A.2., Anexo A). Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Energía de activación aparente y TOF en la reacción PROX, para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a diferentes pHs y temperatura de calcinación.

Catalizador	**pH**	**$T_{calc.}$ (°C)**	**E_{ap} (kJ/mol)[a]**	**E_{ap} (kJ/mol)[b]**	**TOF x 10^2 (s^{-1})[c]**
$Pt/FeO_x/TiO_2$	6.0	200	43.2	46.9	12.5
	6.0	300	39.9	42.1	11.2
	4.0	200	64.5	68.3	4.4
	4.0	300	58.6	64.2	6.5
Pt/TiO_2	3.0	300	96.5	100.2	1.0

[a] E_{ap} obtenida en los ensayos catalíticos realizados en el reactor tubular.
[b] E_{ap} obtenida en los análisis DRIFTS "*operando*" en condiciones de reacción PROX.
[c] Velocidades de reacción TOF obtenidas a 100 °C.

Cabe mencionar que los valores de E_{ap} fueron obtenidos mediante los ensayos cinéticos detallados en sección 2.3.1, así como también, a partir de los análisis DRIFTS "*operando*" en condiciones diferenciales de reacción PROX. De acuerdo a la Tabla 5.4, existe una leve diferencia entre los valores de E_{ap} obtenidos por estos dos tipos de análisis, debido probablemente a las limitaciones fuidodináminamicas del diseño de la celda DRIFTS utilizada en este trabajo. Sin embargo, se observa una tendencia similar de los valores de E_{ap} de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a diferentes condiciones de pH y de temperatura de calcinación.

Del mismo modo, se evaluó la actividad obtenida por el catalizador Pt/TiO_2 preparado por adsorción electrostática a un pH de 4. Como se muestra en la Figura 5.10 y la Tabla 5.4, la energía de activación del catalizador Pt/TiO_2 (E_{ap} = 97 kJ/mol) es mucho mayor con respecto a las obtenidas con los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$. El valor de energía de activación obtenida con el catalizador Pt/TiO_2 es similar al obtenido por Atalik y colaboradores, quienes han estudiado el efecto del tamaño de partícula de Pt soportado en TiO_2, y han reportado un valor de E_{ap} de 92 kJ/mol para catalizadores Pt/TiO_2 con tamaños de partícula de metal menores a 2 nm [153]. Además, el valor de E_{ap} en Pt/TiO_2 puede ser comparado con los valores reportados por Choi [154] y Manasilp [155], en donde se han obtenido valores de E_{ap} mayores que 74 kJ/mol para catalizadores Pt/Al_2O_3.

Si se comparan las velocidades de reacción a una misma temperatura, los valores de TOF de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ (TOF = 4.4 – 12.5 s^{-1}, a 100 °C) son mucho mayores que los obtenidos con el catalizador Pt/TiO_2 (TOF = 1.0 s^{-1}, a 100 °C). Además, el valor de E_{ap} en la reacción PROX de este último, es mayor en relación a las determinadas para $Pt/FeO_x/TiO_2$

(E_{ap} = 39.9 – 58.6 kJ/mol), confirmando el efecto promotor generado por la presencia de especies oxidadas de Fe en catalizadores de Pt.

Como se explicó en la sección 5.2.1, el efecto promotor en la actividad de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ se debe a que la presencia de especies FeO_x pueden alterar el estado electrónico de los sitos de Pt, disminuyendo la fuerza de adsorción de CO sobre Pt [30,45], lo cual desplazaría la máxima conversión a temperaturas más bajas. Además, se ha reportado que la presencia de zonas de íntimo contacto entre átomos de Pt y óxidos de Fe permiten que la reacción PROX se lleve a cabo a través de un mecanismo no competitivo, en el cual, las moléculas de CO son adsorbidas sobre los sitios de Pt y las moléculas de O_2 son activadas sobre los sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ [29,53,120].

Por otra parte, el efecto promotor de la actividad catalítica en la reacción PROX depende del grado de interacción entre los átomos de Pt y las especies oxidadas de hierro. Este hecho permite explicar los diferentes valores de energía de activación y de velocidad de reacción TOF obtenidas con cada uno de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a distintas condiciones de síntesis y pretratamiento.

Como se indica en la Figura 5.14 y en la Tabla 5.4, los valores más altos de velocidad de reacción TOF se obtuvieron con los catalizadores preparados a pH 6.0. Además, se observa que las E_{ap} alcanzadas con estos materiales, son mucho menores en comparación con las obtenidas por los catalizadores sintetizados a pH 4.0. Del mismo modo, se analizó la influencia de la temperatura de calcinación con respecto a la actividad catalítica intrínseca de cada uno de estos materiales, determinando que el efecto de la variación de las condiciones de pretratamiento es menor en relación al efecto generado al variar las condiciones de pH de síntesis por adsorción electrostática.

Para explicar de manera más detallada las diferencias de la actividad catalítica en la reacción PROX de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a pHs de 4.0 y 6.0, y calcinados a 200 y 300 °C, se elaboraron los gráficos que se muestran en la Figura 5.15. En estos, se representa los valores de energía de activación aparente y de la velocidad de reacción TOF, en función de la concentración de sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ de cada material, que fueron obtenidas mediante las técnicas de caracterización XPS (Tabla 5.1) y TPR (Tabla 5.2, consumo de H_2 normalizado por mol de Pt).

Cabe mencionar que las condiciones de operación de las técnicas XPS y TPR son distintas a las condiciones de reacción PROX utilizadas en este trabajo. Además, el método de identificación de las zonas $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ es diferente para cada técnica de caracterización. Con estos antecedentes, es preciso indicar que los valores correspondientes a la concentración de sitios activos $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ no son absolutos, razón por la cual se observa una diferencia significativa al comparar los valores del eje x de cada gráfica de la Figura 5.15. No obstante, en ambos casos se observa una tendencia

similar de la actividad catalítica, en términos de E_{ap} y TOF, con respecto a la concentración de sitios $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ generados al variar las condiciones de síntesis y pretratamiento de estos materiales.

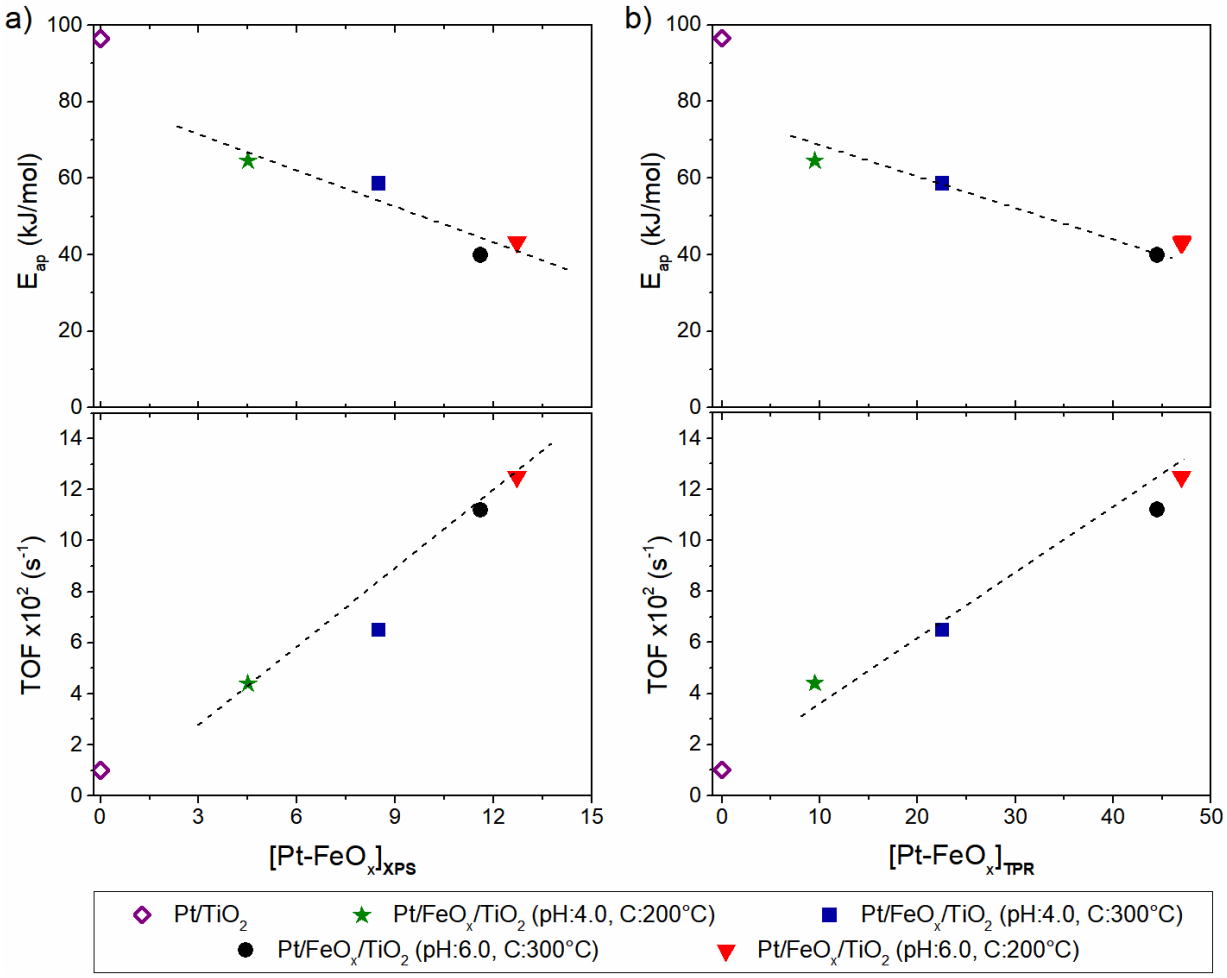

Figura 5.15. E_{ap} y TOF en función de la concentración de sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ obtenidos por a) XPS y b) TPR.

A pesar que las tendencias observadas en la Figura 5.15 podrían sugerir que la naturaleza de los sitios activos cambia con su concentración, se debe considerar que la actividad catalítica no solo depende de la presencia de los sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$, sino también de la concentración de sitios $(Pt\text{-}TiO_x)_i$. De acuerdo a literatura [48,50], estos últimos son menos activos que los sitios interfaciles $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ y por lo tanto, su proporción relativa puede alterar la actividad global de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$. Como se indicó en la sección 5.1, la concentración de sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ y $(Pt\text{-}TiO_x)_i$ en la superficie del catalizador depende del pH de síntesis. Así, al trabajar a un pH de 6.0 (condición de adsorción electrostática selectiva), la concentración de sitios $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ es mayor que la obtenida a un pH 4.0, mientras que, la concentración de sitios $(Pt\text{-}TiO_x)_i$ disminuye, promoviendo la actividad de estos catalizadores en la reacción PROX, en términos de E_{ap}, TOF, X_{CO} y S_{CO2}. Esto se explica de manera más detallada en la Figura 5.16, en donde se observa que, a pesar de tener la misma concentración de Pt y D_{Pt}, la actividad del catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparado a pH 6.0 es mayor debido a que la proporción relativa de sitios $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ es la más alta y la concentración de sitios $(Pt\text{-}TiO_x)_i$ es más baja.

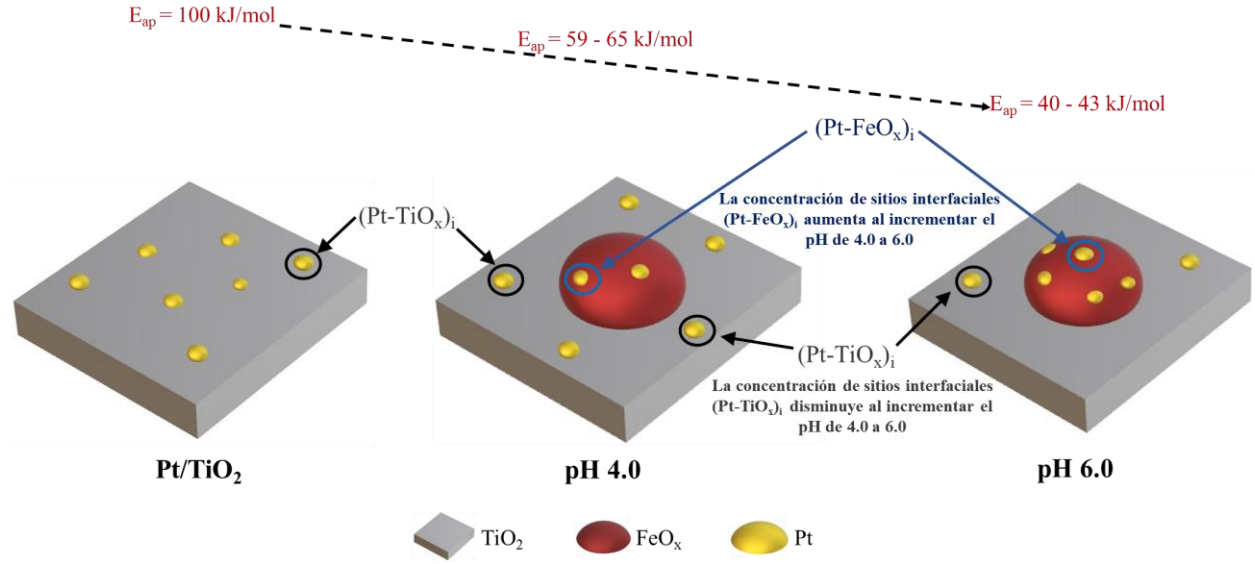

Figura 5.16. Formación de los sitios interfaciales $(Pt\text{-}TiO_x)_i$ y $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ en los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados por SEA a diferentes valores de pH

Como se explicó anteriormente, la mayor actividad se obtuvo al trabajar con los catalizadores que poseen una mayor concentración de sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$, logrando alcanzar valores de E_{ap} de ~40 kJ/mol con una velocidad de reacción TOF de ~12×10^{-2} s^{-1} a 100 °C (Figuras 15 y 16). Al comparar estos resultados con la actividad en la reacción PROX de catalizadores de Pt con similar carga metálica, se evidencia que la E_{ap} de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparados a pH 6.0, es menor que las obtenidas por catalizadores Pt/Al_2O_3 (E_{ap} = 74 kJ/mol) [155] y Pt/TiO_2 (E_{ap} = 92 kJ/mol) [153]; siendo únicamente comparables con las alcanzadas por los catalizadores Au/FeO_x (E_{ap} = 35 kJ/mol y TOF = 8.6×10^{-2} s^{-1}) y $Pt/Fe\text{-}Al_2O_3$ (E_{ap} = 30.4 kJ/mol y TOF = 14×10^{-2} s^{-1}) reportados por Qiao et al. [33] y Liu et al. [156], respectivamente.

De acuerdo a los resultados alcanzados, se ha demostrado que la actividad catalítica de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, tanto en términos de conversión de CO y selectividad hacia CO_2, como en términos de E_{ap} y velocidad de reacción TOF, depende de la cantidad de sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$, a pesar de tener similares resultados de dispersión de Pt. Esto ha sido confirmado mediante el uso de las técnicas de caracterización XPS, TPR, espectroscopía infrarroja, TEM y quimisorción de CO, logrando identificar las diferentes especies presentes en la superficie de cada uno de los catalizadores utilizados en este trabajo.

5.1.2.3 Estabilidad

Se evaluó la estabilidad del catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizado a un pH de 6.0, calcinado a 200 °C y reducido en H_2 a 100 °C, el cual mostró la más alta actividad catalítica de acuerdo a los

resultados indicados en la sección 5.2.2. Este análisis (Figura 5.17) se realizó en la Universidad de Notre Dame, utilizando un reactor de cuarzo de 12 mm de diámetro y una unidad de reacción conectada en línea a un cromatógrafo de gases (GC Varian 3300) equipado con una columna Hayesep Q.

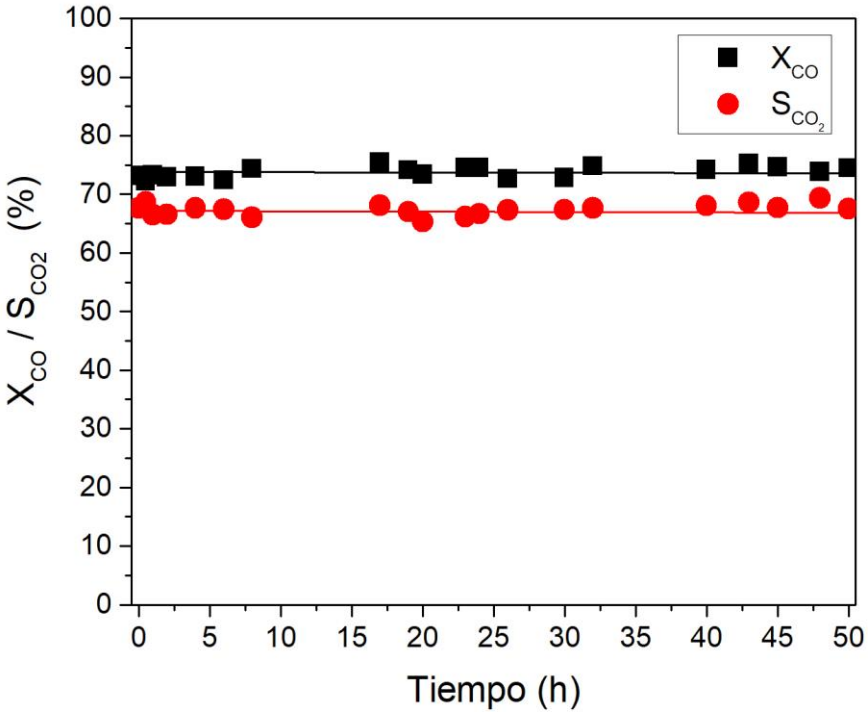

Figura 5.17. Gráfico de estabilidad en la reacción PROX para el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizado a un pH de 6.0, calcinado a 200 °C y reducido a 100 °C (Temperatura de reacción = 90 °C).

En la Figura 5.17, se muestra las curvas de conversión de CO y la selectividad hacia CO_2 en función del tiempo de reacción. No se observaron variaciones estadísticamente significativas de los valores de X_{CO} y S_{CO2} durante 50 h continuas de reacción PROX. Este análisis se llevó a cabo a una temperatura de 90 °C, condición en la que se alcanzó una alta X_{CO} en relación a las obtenidas en un rango de temperatura de 25 a 200 °C, que se mostraron anteriormente en la Figura 5.11. De este modo, se puede concluir que el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ es térmicamente estable durante el período de tiempo analizado, bajo condiciones en las que se obtuvo una alta actividad catalítica para la reacción PROX.

Por otra parte, se realizó un test de ciclabilidad con el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ preparado a un pH de 3.0 y calcinado a 300 °C. Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 5.18, donde se observa que la actividad del catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ no varía significativamente al subir y bajar la temperatura de reacción PROX en un rango comprendido entre 25 y 200 °C, tomando en cuenta que el material fue reducido previamente a una temperatura de 100 °C. Además, los valores de conversión de CO son similares a los reportados en la sección 5.2.1.

En la Figura 5.18 también se observa un fenómeno de histéresis al obtener la conversión de CO desde 200 °C hasta 50 °C. Posteriormente, se llevó a cabo el calentamiento del reactor, con la finalidad de determinar la conversión de CO luego de un ciclo de reacción. Como se observa en la Figura 5.12, la conversión de CO obtenidos en el segundo ciclo de reacción, fueron similares a los obtenidos con la muestra fresca (ciclo reacción número 1).

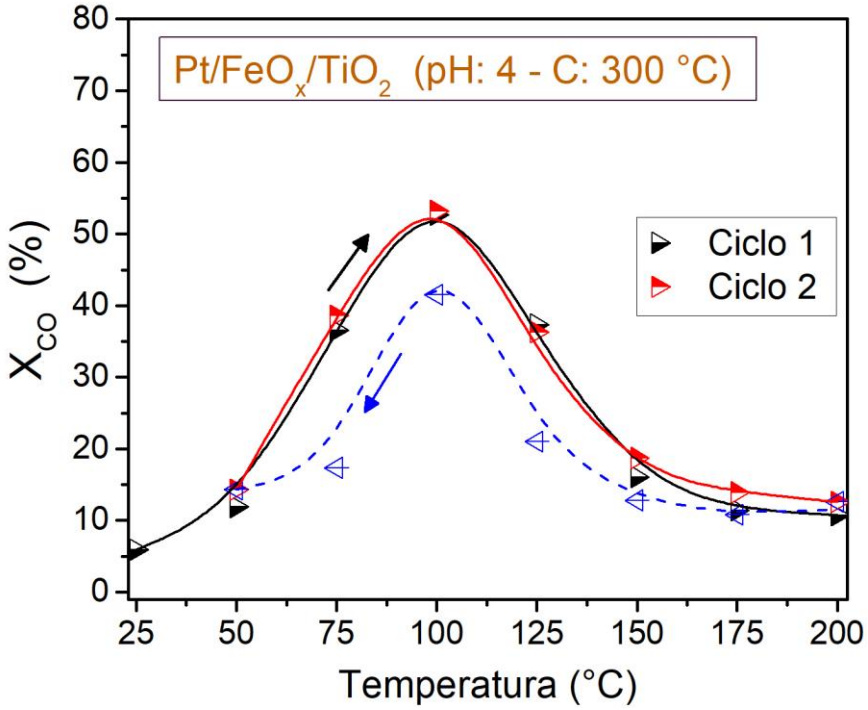

Figura 5.18. Gráfico de ciclabilidad en la reacción PROX para el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizado a un pH de 4.0, calcinado a 300 °C y reducido a 100 °C.

Este comportamiento de la conversión de CO con respecto a la temperatura durante los dos ciclos de reacción, permiten concluir que el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ es estable con respecto a la variación de la temperatura de reacción PROX, dentro de los parámetros estudiados.

5.2 Catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$

Como se explicó en las secciones anteriores, la preparación de catalizadores por adsorción electrostática "selectiva", depende principalmente del pH de síntesis y de los PZCs de los componentes del soporte. En el capítulo 3, se señaló que el PZC del óxido de hierro (FeO_x) es de 6.9, el cual es un valor relativamente cercano al PZC del soporte base TiO_2 (PZC = 5.2). De este modo, se plateó utilizar como co-soporte, otro óxido metálico con PZC mayor que el obtenido por FeO_x, con el fin de tener un rango más amplio de pH que permita asegurar las condiciones de adsorción electrostática selectiva de un complejo aniónico sobre el co-soporte MO_x. Este es el caso del óxido de cobalto (Co_3O_4), el cual posee un PZC de 7.6, y está reportado que su presencia puede

generar un efecto promotor importante en la actividad de los catalizadores de Pt en la reacción PROX [55,56,123,125,157].

En el capítulo 4, se observó que el pH de síntesis tiene un efecto considerable en la actividad de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$. Los catalizadores sintetizados a pH 6.0 mostraron la mayor actividad catalítica en la reacción PROX. Mientras que, los catalizadores sintetizados a pH 3.0 alcanzaron una baja actividad, a pesar de que a esta condición se tenga una mayor capacidad de adsorción de Pt (Figura 3.5, capítulo 3).

Por otra parte, en la sección 5.1 se estudió la influencia de la temperatura de calcinación en la actividad de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ en la reacción PROX. Además, se analizó la actividad catalítica intrínseca de cada catalizador, permitiendo indicar que el efecto promotor en la reacción PROX está relacionado con la formación y estabilidad de sitios interfaciales $(Pt\text{-}MO_x)_i$.

Considerando estos antecedentes, en esta sección se presenta la caracterización fisicoquímica de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a valores de pH de 3.0 y 6.0, y calcinados a 200 y 300 °C, con el fin de correlacionar las propiedades de estos materiales con su actividad catalítica en la reacción PROX, en términos de conversión de CO, selectividad hacia CO_2, energía de activación aparente y velocidad de reacción TOF.

5.2.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$

Las propiedades de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados por adsorción electrostática a pHs de 3.0 y de 6.0, previamente calcinados a 200 y 300 °C y reducidos a 100 °C, fueron evaluadas mediante las técnicas de caracterización: XPS, TPR, DRIFTS, quimisorción de CO y HR-TEM. Los resultados obtenidos estas técnicas se muestran a continuación.

5.2.1.1 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los espectros XPS de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ permitieron identificar los distintos niveles energéticos tanto del metal noble como de los soportes en la superficie del material. Cabe señalar se realizó un proceso "*ex situ*" de reducción previa de los catalizadores (a 100 °C en H_2, durante 1 h), lo cual podría alterar levemente los estados de oxidación de Pt presente en las muestras, que fueron transferidas en condiciones ambientales al espectrómetro XPS. Las condiciones de medición fueron las mismas que las utilizadas para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, que se encuentran detalladas en la sección 5.1.1.

En la Figura 5.19, se muestran los espectros XPS Pt 4f de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a diferentes valores de pH y distintas temperaturas de calcinación. Además, se graficaron los espectros XPS Pt 4f de los catalizadores Pt/TiO_2 preparados a valores de pH de 3.0 y 4.0, para identificar las diferencias generadas por la presencia del co-soporte CoO_x en la superficie del catalizador.

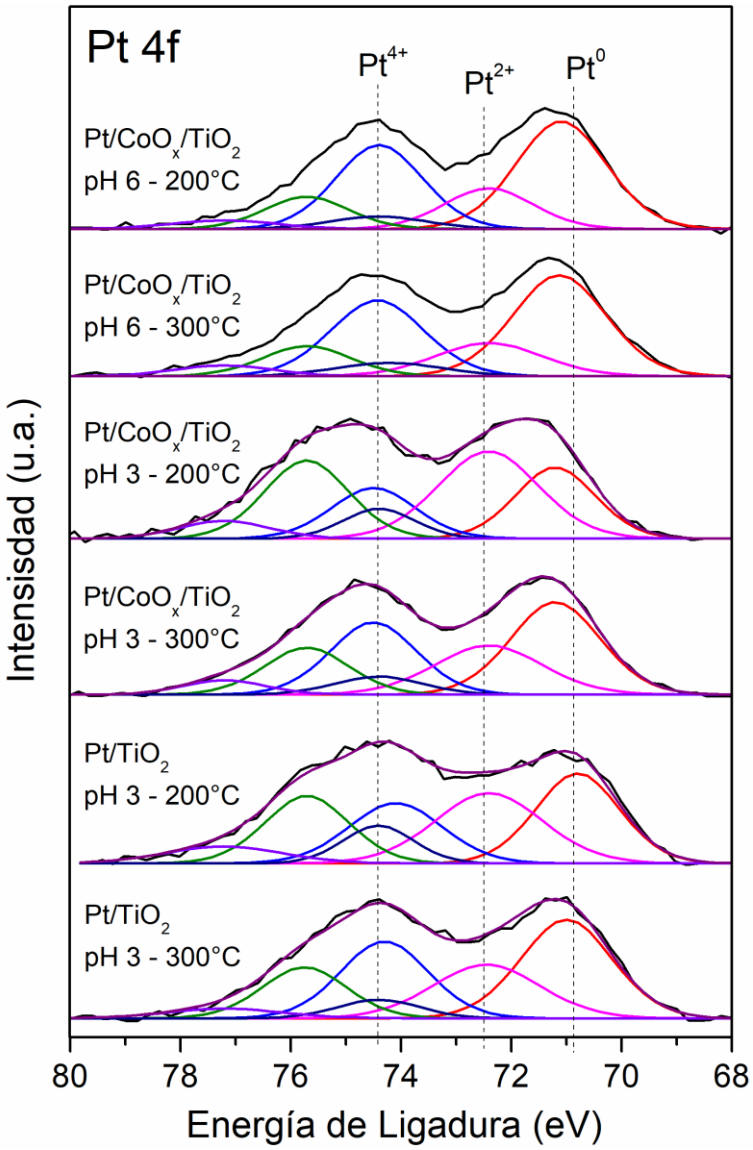

Figura 5.19. Espectro XPS del elemento Pt 4f en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a valores de pH de 3.0 y 6.0, previamente calcinados a 200 y 300 °C y reducidos a 100 °C.

El espectro XPS Pt 4f de las muestras Pt/TiO_2 (Figura 5.19) se puede ajustar a tres dobletes correspondientes a distintas energías de ligadura, que se atribuyen a los estados de oxidación de Pt: Pt^0 a 70.8eV, Pt^{2+} a 72.5 eV y Pt^{4+} a 74.3 eV [123–125,157]. El estado metálico Pt^0 se debe a que las muestras fueron reducidas previamente en H_2, a 100 °C por 1 h. Mientras que, los estados de oxidación Pt^{2+} y Pt^{4+} están relacionados con los diferentes enlaces

entre los átomos de Pt y las especies oxidadas de Ti presentes en el soporte; o bien, por la oxidación del metal noble ocurrida durante el transporte y la transferencia del catalizador a la cámara de medición del XPS.

Adicionalmente, en los espectros XPS Pt 4f catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ se observa un desplazamiento del peak de Pt^0 hacia mayores energías de ligadura (71.2 eV). Este hecho está relacionado con el cambio en el entorno químico de los átomos de Pt, debido a la presencia de especies CoO_x en la superficie de la muestra [123,140,158].

Por otra parte, se obtuvieron los espectros XPS Co 2p de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ y del soporte Co/TiO_2, que se muestran en la Figura 5.20. Con estos espectros se determinaron los estados de oxidación de las diferentes especies de cobalto presentes en la superficie de cada catalizador. Como se observa en la Figura 5.20, el soporte CoO_x/TiO_2 tiene un único peak a una energía de ligadura de 780.1 eV, atribuido a la presencia del óxido mixto Co_3O_4 (que contiene los estados de oxidación Co^{2+} y Co^{3+}) en contacto con la superficie del soporte base TiO_2 [158–162].

Al depositar Pt sobre el soporte compuesto CoO_x/TiO_2, se distingue una nueva contribución en el espectro XPS a una energía de ligadura de 782 eV, junto con su satélite a 787 eV. De acuerdo con la literatura, este peak de emisión se atribuye al estado de oxidación de Co correspondiente a la presencia de sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ [125,131,163,164]; que, a su vez, es indicativo de la deposición preferencial de Pt sobre el co-soporte CoO_x. Asimismo, se observa que el área correspondiente al peak de las especies $(Pt\text{-}CoO_x)_i$, varía de acuerdo al pH de síntesis y a la temperatura de calcinación. Para identificar el efecto de estas condiciones, se determinó el porcentaje atómico de las especies Co_3O_4 y $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ en cada uno de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$, que se muestran en la Tabla 5.5.

Dependiendo del pH de síntesis, la temperatura de calcinación juega un papel importante con respecto a la formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$. En los catalizadores preparados a un pH 3.0, el aumento de la temperatura de calcinación de 200 a 300 °C, conduce a una mayor formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$. Por el contrario, en los catalizadores preparados a pH 6.0, una temperatura de calcinación baja (200 °C) favorece a una mejor distribución de los átomos de Pt, permitiendo alcanzar una mayor dispersión del metal noble sobre la superficie CoO_x.

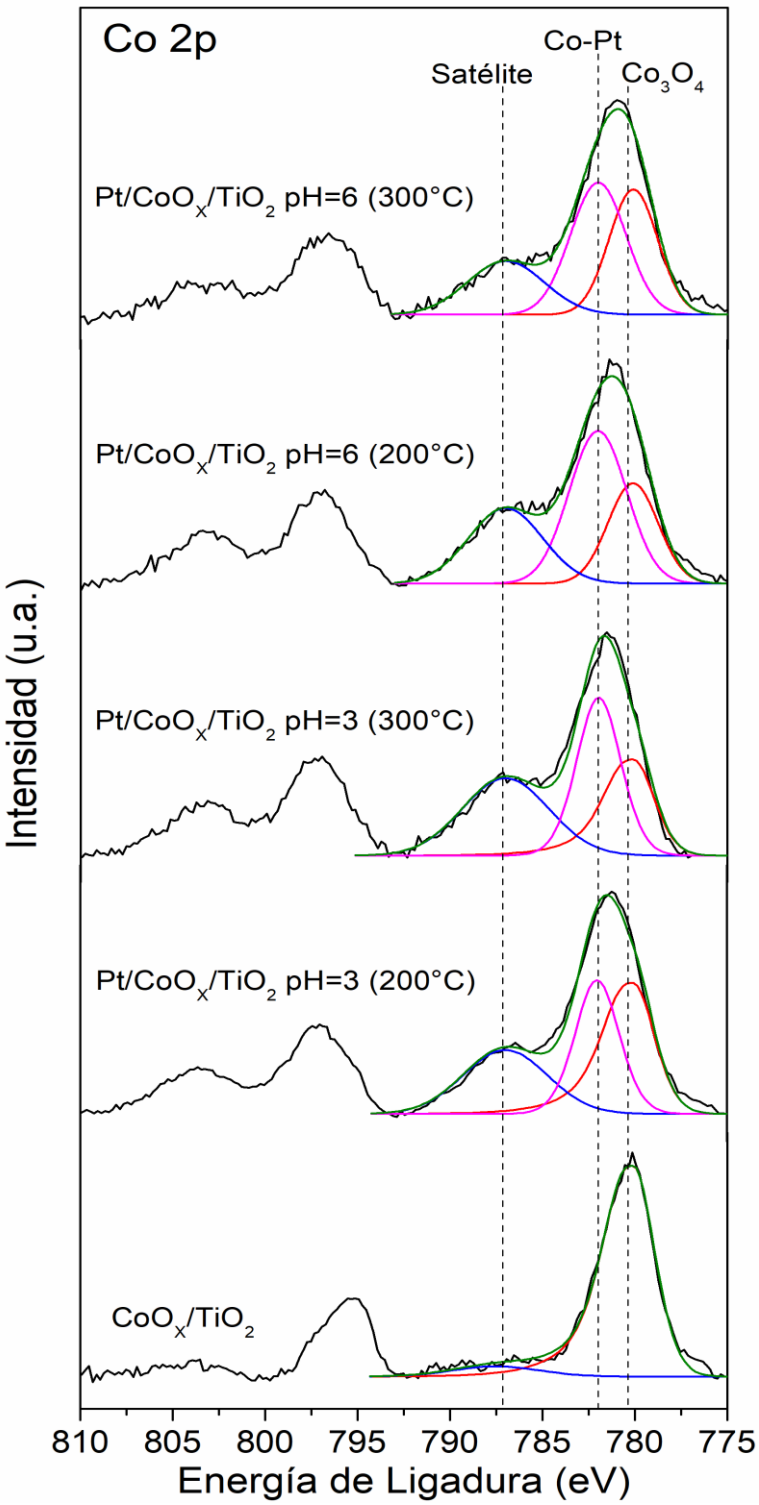

Figura 5.20. Espectros XPS Co 2p en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a valores de pH de síntesis de 3.0 y 6.0, previamente calcinados a 200 y 300 °C y reducidos a 100 °C.

A diferencia de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ estudiados en la sección 5.1, es más difícil comparar de manera cuantitativa, los resultados de concentración de los sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ entre los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a pHs 3.0 y 6.0. Esto se

debe a que la concentración de Pt no es la misma en ambos catalizadores. Como se explicó en la sección 3.2, la capacidad de adsorción de un complejo metálico depende del pH de síntesis y de la naturaleza del soporte. De acuerdo a la Figura 3.5 y en la Tabla 4.1, la concentración de Pt en el catalizador preparado a pH 3.0, es de 1%, mientras que la concentración de metal noble en el catalizador preparado a pH 6.0, es de 0.8%.

Tabla 5.5. Porcentaje atómico del estado de oxidación de las especies de cobalto presentes en la superficie de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a pH de 3 y 6, y calcinados a 200 y 300 °C.

Catalizador	**Co_3O_4 780.1 eV**	**$(Pt\text{-}CoO_x)_i$ 782.0 eV**
CoO_x/TiO_2	100.0	0.0
$Pt/CoO_x/TiO_2$ (pH: 3, C: 200 °C)	42.7	44.6
$Pt/CoO_x/TiO_2$ (pH: 3, C: 300 °C)	55.4	57.3
$Pt/CoO_x/TiO_2$ (pH: 6, C: 200 °C)	36.4	63.6
$Pt/CoO_x/TiO_2$ (pH: 6, C: 300 °C)	45.3	54.7

A pesar de tener una menor cantidad de Pt para formar los sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$, la concentración de estos sitios activos en los catalizadores preparados a pH 6.0, es similar (para el calcinado a 300 °C) e incluso algo superior (para calcinado a 200 °C) a las concentraciones de $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ obtenidas con los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a pH 3.0. Este comportamiento confirma lo indicado en el capítulo 4, donde se sugirió que una condición de pH comprendida entre el PZC del soporte base TiO_2 (PZC = 5.2) y el PZC del co-soporte CoO_x (PZC = 7.6), favorece al proceso de adsorción electrostática selectiva de Pt sobre las especies oxidadas de cobalto, utilizando un precursor de carácter aniónico (CPA).

5.2.1.2 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) se confirmó la información obtenida por los análisis XPS de la sección 5.2.1.1; donde se indicó que en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$, existe la presencia de sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$, que dependen tanto de las condiciones de pH de síntesis, como de las condiciones de pretratamiento.

Los perfiles de reducción de los soportes TiO_2 y CoO_x/TiO_2, y de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a valores de pH de 3.0 y 6.0, previamente calcinados a 200 y 300 °C, se muestran en la Figura 5.21.

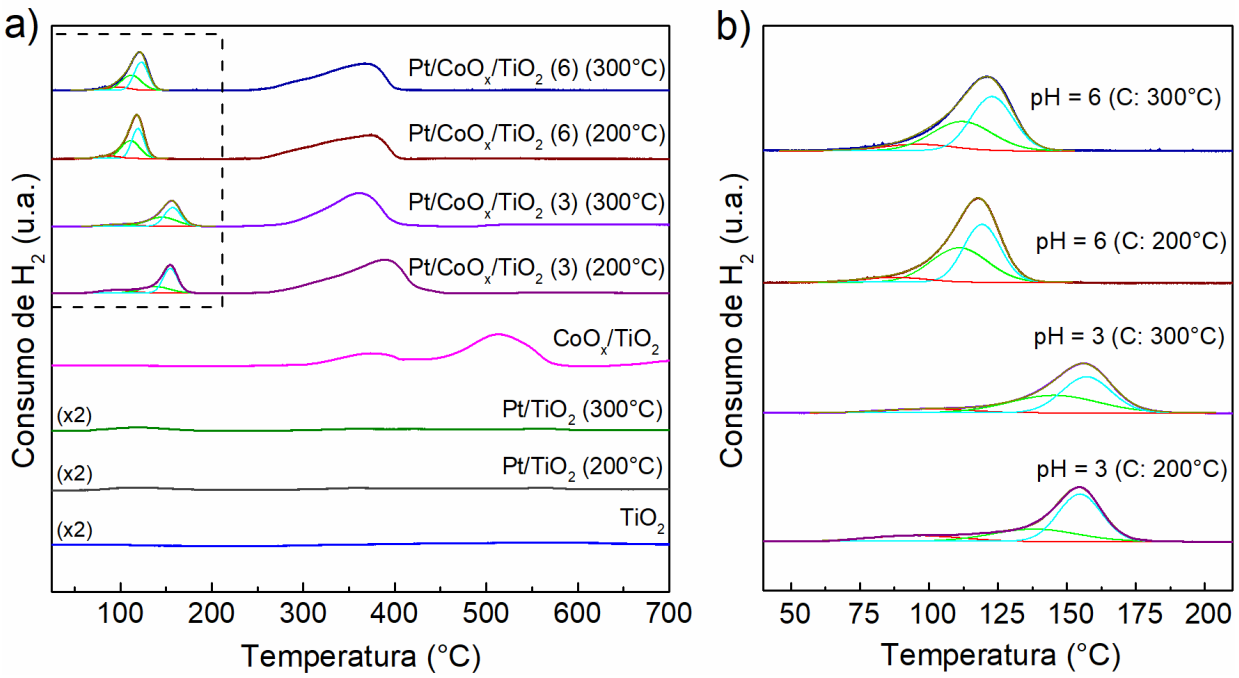

Figura 5.21. Perfiles de TPR de a) los soportes y catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a valores de pH de 3.0 y 6.0, previamente calcinados a 200 y 300 °C; y, b) los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ en la zona de reducción de baja temperatura (BT = 25 – 225 °C).

La curva del perfil de TPR del soporte CoO_x/TiO_2, se puede ajustar a dos peaks de reducción a diferente temperatura. El primer peak tiene un máximo a 360 °C y se atribuye a la reducción de Co_3O_4 a CoO. Mientras que el segundo peak (con un máximo a 550 °C), de acuerdo a lo reportado en literatura, corresponde a la reducción de CoO hacia Co metálico [44,71,73,165].

Por otro lado, en los perfiles de TPR de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ (Figura 5.21a) se observan dos zonas de reducción en distintos rangos de temperatura, similares a las reportadas por Wang y colaboradores, quienes trabajaron con catalizadores de Pt-Co soportados sobre tamices moleculares de fosfato de aluminio [166]. En la zona de reducción a baja temperatura (BT), comprendida entre 50 y 200 °C, se observa la presencia de tres peaks de reducción a través de la deconvolución de las curvas del consumo de H_2, que se representan en la Figura 5.21b. El primer peak posee un máximo entre 75 y 100 °C y corresponde a la reducción de especies oxidadas de Pt. El segundo peak, con un máximo entre 110 y 145 °C, se atribuye a la reducción de átomos de Pt en íntimo contacto con especies oxidadas de Co, denominadas como sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$. Mientras que, el tercer peak está relacionado con la reducción de los estados de oxidación Co^{3+} a Co^{2+} de las especies de Co ($Co_2O_3 \rightarrow CoO$), depositadas sobre el soporte base TiO_2 [100,108,166].

Adicionalmente, en la Figura 5.21a se observa la zona de reducción a alta temperatura (AT) de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ a partir de los 250 °C. Esta zona de reducción posee un máximo entre 360 y 390 °C y corresponde a la reducción de las especies oxidadas de cobalto Co^{2+} hacia su

estado metálico Co^0 [73,82,167]. Por último, se distingue un peak de reducción de menor magnitud sobre 500 °C, que corresponde a la reducción de las partículas de TiO_2 que conforman el soporte base [168].

Al comparar estos resultados con el perfil de TPR del soporte CoO_x/TiO_2, se observa un desplazamiento de los peaks de reducción de las especies oxidadas de Co hacia una menor temperatura. Esto se puede atribuir al efecto *spillover* de H_2 sobre los cristalitos de Pt [167], el cual favorece a la reducción parcial de especies de oxidadas de cobalto a través de la migración de hidrógeno adsorbido en Pt hacia la interfase $(Pt\text{-}CoO_x)_i$. Esto corrobora la existencia de sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ en la superficie del catalizador [100].

En los perfiles de TPR de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a pH 6.0, se observa un desplazamiento de la zona de reducción BT hacia menores temperaturas (Figura 5.21b), en comparación con los perfiles de TPR de los catalizadores preparados a pH 3.0. Este comportamiento indica que el grado de interacción entre los cristalitos de Pt y las especies CoO_x depende del pH síntesis y es mayor para el caso de los catalizadores sintetizados a pH 6.0. Para confirmar esta información, se determinó el consumo de H_2 en los análisis TPR de cada una de las muestras, el cual se detalla en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Consumo de H_2 en las zonas de reducción de baja (BT) y alta temperatura (AT) para los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a pH de 3.0 y 6.0, y calcinados a 200 y 300 °C.

Catalizador	**Consumo de H_2 (µmol/g_{cat})**			**Consumo de H_2 normalizado en la región BT (mol H_2/mol Pt)**		
	Región Baja T.	**Región Alta T.**	**Total**	**PtO_x**	**$(Pt\text{-}CoO_x)_i$**	**Total**
TiO_2	-	42.6	42.6	-	-	-
Pt/TiO_2 (C: 200 °C)	96.7	143.0	239.7	1.93	-	1.93
Pt/TiO_2 (C: 300 °C)	101.0	153.8	254.8	2.01	-	2.01
CoO_x/TiO_2	-	1590.6	1590.6	-	-	-
$Pt/CoO_x/TiO_2$ (pH 3, C: 200°C)	383.7	1428.7	1812.4	1.34	2.85	4.19
$Pt/CoO_x/TiO_2$ (pH 3, C: 300°C)	492.3	1338.4	1830.7	0.89	4.80	5.69
$Pt/CoO_x/TiO_2$ (pH 6, C: 200°C)	597.7	1193.8	1791.5	0.64	8.04	8.68
$Pt/CoO_x/TiO_2$ (pH 6, C: 300 °C)	584.2	1219.9	1804.1	0.74	7.73	8.47

De acuerdo la Tabla 5.6, existe un mayor consumo de H_2 para CoO_x/TiO_2, en relación al soporte base TiO_2, debido a la reducción de las especies oxidadas de Co durante el análisis por TPR. Además, el valor de H_2 consumido por CoO_x/TiO_2 es mayor que el alcanzado por el soporte FeO_x/TiO_2 (716.8 µmol/g_{cat}, Tabla 5.2) detallado en la sección 5.1. Esto está relacionado con la presencia de fases $FeTiO_x$, como titanatos de hierro ($FeTiO_3$, Fe_2TiO_4 o Fe_3TiO_5) en el soporte

FeO_x/TiO_2, que sólo pueden ser reducidas a temperaturas superiores a 750 °C [92,169–171]. A su vez, esto indica un mayor grado de reducibilidad del soporte CoO_x/TiO_2 y de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$, en un rango de temperatura comprendido entre 25 y 700 °C. Por lo tanto, es de esperar que el consumo de H_2 en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sea mayor que los obtenidos tanto para los catalizadores Pt/TiO_2 como para los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$.

Por otro lado, el consumo total de H_2 en los catalizadores preparados a pH 3.0 (1812-1831 µmol/g_{cat}) es ligeramente superior que los obtenidos con los catalizadores preparados a pH 6.0. Esto se debe a que la concentración de Pt en los catalizadores es distinta, y está relacionada con las condiciones de pH de síntesis. Así, a un pH de 6.0, la capacidad de adsorción de Pt en el soporte CoO_x/TiO_2 es menor (Figura 3.5), logrando únicamente depositar 0.8% en peso de Pt, en relación al catalizador preparado a pH 3.0, que posee una carga de metal noble del 1% en peso. Por este motivo, en la Tabla 5.6 se muestra el consumo de H_2 normalizado por mol de Pt (mol H_2/mol Pt) en la zona de reducción BT, donde se encontraron diferencias considerables entre los peaks de reducción de cada uno de los catalizadores. En el Anexo D, se muestran los cálculos correspondientes al consumo de hidrógeno obtenido a partir de los perfiles de TPR.

En todos los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$, se observa un mayor consumo de H_2 en la zona de reducción BT, en comparación con los valores obtenidos con los catalizadores Pt/TiO_2. Esta diferencia confirma la reducción de especies oxidadas de cobalto, que ocurre en un rango de temperatura menor que 200 °C, considerando que la reducción de las especies oxidadas de Pt (PtO_x) ocurre a temperaturas inferiores a los 100 °C.

La cantidad de H_2 consumido en la reducción de las especies PtO_x de los catalizadores Pt/TiO_2, corresponde a una razón molar H_2:Pt cercana a 2; lo cual sugiere la reducción completa de especies Pt^{4+} al estado metálico de Pt^0. Por otro lado, para los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ se observa que el consumo de H_2 en la reducción de las especies PtO_x es menor que el obtenido por los materiales Pt/TiO_2. Sin embargo, cabe recordar que existe un segundo peak en la zona de reducción BT (curva de color verde, Figura 5.21b), atribuido a la reducción de Pt en contacto cercano con especies CoO_x. Esto permite indicar que el menor consumo de H_2 en el primer peak de reducción, es compensado por el H_2 consumido en la reducción de sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$. Así, para el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparado a pH 6.0 y calcinado a 200 °C, la relación H_2:Pt en la reducción de las especies PtO_x disminuyó a un valor de 0.64. Esto indica que cerca del 70% de los átomos de Pt se encuentran en íntimo contacto con las especies de oxidadas de Co, que, a su vez, se refleja en el mayor consumo de H_2 utilizado en la reducción las especies $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ de la zona a BT, en relación con los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a pH 3.0.

El valor correspondiente al consumo de H_2 para la reducción de las especies $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ en los catalizadores preparados a pH 6.0 (Tabla 5.6), es mayor que los obtenidos con los catalizadores

$Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a pH 3.0. Si se comparan los valores de consumo de H_2 entre los catalizadores calcinados a diferentes temperaturas, se observa que una mayor temperatura de calcinación favorece a la formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ en los catalizadores preparados a pH 3.0. Sin embargo, para los catalizadores preparados a pH 6.0, no se aprecia un efecto considerable de la temperatura de calcinación con respecto a la formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$, logrando obtener similares valores de concentración de esta zona para los catalizadores calcinados a 200 y 300 °C.

Estos resultados concuerdan con lo expuesto en la sección 5.2.1.1, donde se indicó que, bajo condiciones de pH síntesis comprendidas entre los PZC de los componentes del soporte CoO_x/TiO_2, se favorece el proceso de adsorción electrostática selectiva de Pt sobre el co-soporte CoO_x; que, a su vez, se refleja en los valores correspondientes a la concentración de especies $(Pt\text{-}CoO_x)_i$, obtenidos por las técnicas de caracterización de XPS y TPR.

5.2.1.3 Espectroscopía infrarroja (DRIFTS)

Con el objetivo de estudiar la influencia del pH de síntesis y de la temperatura de calcinación sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$, se llevaron a cabo análisis DRIFTS en modo "*operando*" en condiciones de reacción PROX para cada una de las muestras previamente reducidas en H_2 a 100 °C por 1 h. En los espectros DRIFTS de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ (Figuras B7-B10, Anexo B), se observó la presencia de la banda atribuida a la adsorción "tipo puente" de CO sobre Pt (1830 cm^{-1}), así como también las correspondientes a carbonatos, en números de onda menores que 1700 cm^{-1} [5,137,158]. Sin embargo, su intensidad fue mucho menor que la alcanzada por la banda de adsorción lineal de CO sobre Pt (2100-1900 cm^{-1}), que se muestra en la Figura 5.22.

Si se comparan los espectros DRIFTS de los catalizadores Pt/TiO_2 (Figura 5.4) con los obtenidos por los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ (Figura 5.22), se observa un desplazamiento de la banda de adsorción lineal de CO sobre Pt, hacia menores números de onda (2072 cm^{-1} para Pt/TiO_2 vs. 2062-2052 cm^{-1} para $Pt/CoO_x/TiO_2$). El desplazamiento de la banda de adsorción de CO se debe a que la presencia de especies oxidadas de cobalto (CoO_x) altera el entorno químico de Pt, generando un debilitamiento del enlace C=O de la molécula de CO adsorbida sobre el metal noble. Este comportamiento ha sido reportado previamente por Komatsu at al. [158], Megler et al. [172] y Yu et al. [173], quienes observaron un desplazamiento similar de la banda de adsorción de CO en catalizadores $Pt\text{-}Co/Al_2O_3$, $Pt/CoO_x/SiO_2$ y Pt_3Co/SiO_2, respectivamente.

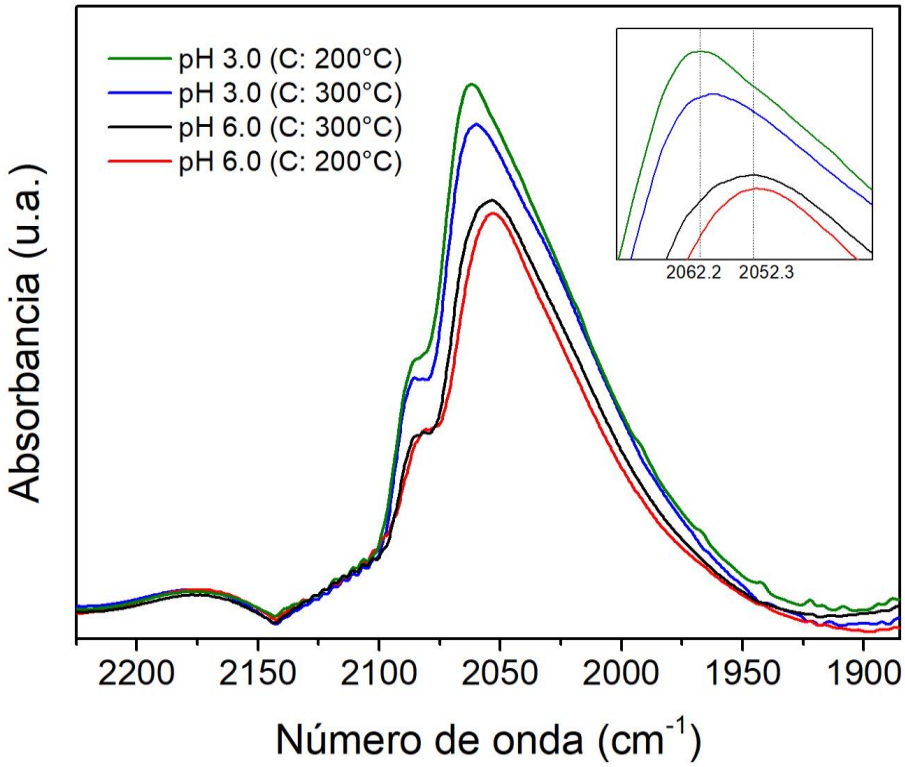

Figura 5.22. Espectros DRIFTS "*operando*" en condiciones de reacción PROX de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a pHs de 3.0 y 6.0, calcinados a 200-300 °C y reducidos a 100 °C.

Por otro lado, en la Figura 5.22 se observa una menor intensidad de la banda de adsorción lineal de CO en los espectros DRIFTS de los catalizadores preparados a pH 6.0. Esto puede deberse principalmente a dos factores: 1) la cantidad de Pt (Figura 3.5 y Tabla 5.7), que es menor en estos catalizadores en relación a los preparados a pH 3.0; y, 2) a los diferentes efectos electrónicos y geométricos generados al trabajar a un pH de síntesis comprendido entre los PZCs de los componentes del soporte CoO_x/TiO_2, que pueden modificar el grado de adsorción de CO sobre la superficie de Pt.

Adicionalmente, en el inserto de la Figura 5.22, se observa que la banda de adsorción de CO varía de acuerdo a las condiciones de pH de síntesis y de temperatura de calcinación. Para distinguir de mejor manera este comportamiento, en la Figura 5.23 se muestra el valor del número de onda correspondiente a la mayor intensidad de la banda de adsorción lineal de CO para cada uno de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$.

En la Figura 5.23, se observa un desplazamiento hacia un menor número de onda de la banda de adsorción lineal de CO, al incrementar la temperatura de calcinación de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a un pH de 3.0. Esto sugiere que el grado de interacción CO-Pt es mayor para los catalizadores calcinados a 300 °C. Por otra parte, no existen diferencias considerables entre

los espectros DRIFTS "*operando*" en condiciones de reacción PROX de los catalizadores preparados a pH 6.0, calcinados a 200 y 300 °C y reducidos a 100 °C.

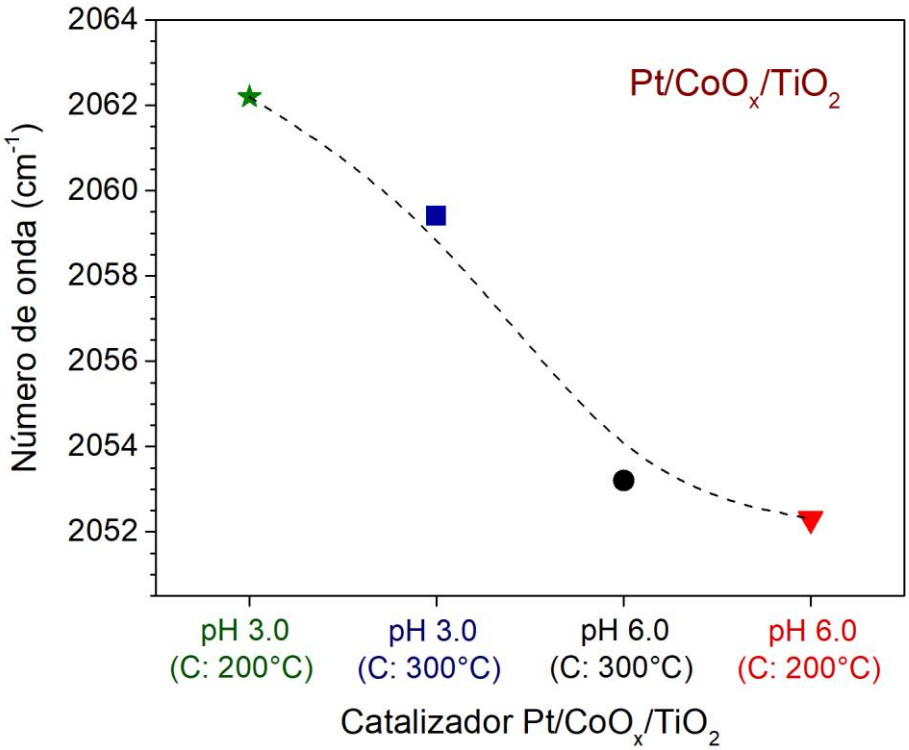

Figura 5.23. Número de onda de la banda de CO lineal de los espectros DRIFTS en los catalizadores Pt/CoO_x/TiO_2 sintetizados a pHs de 3.0 y 6.0, calcinados a 200-300 °C y reducidos a 100 °C.

Para los catalizadores preparados a un pH de 6.0 (Figura 5.23), se observa un mayor desplazamiento de la banda de adsorción de CO hacia menores números de onda. Esta tendencia indicaría que el grado de interacción entre la molécula de CO y los sitios activos de Pt es mayor en estos catalizadores. Este hecho está relacionado con un incremento en la densidad electrónica de Pt, generado por una fuerte interacción (Pt-CoO_x)$_i$ en la superficie del catalizador [161,172,173]. A su vez, este tipo de interacciones (Pt-CoO_x)$_i$ podrían favorecer a una mayor retro-donación de electrones desde Pt hacia los orbitales 2p anti-enlace de CO, generando un debilitamiento del enlace C=O, que puede conducir a un aumento de la actividad de los catalizadores en la reacción PROX.

Los resultados obtenidos mediante la técnica DRIFTS "*operando*" corroboran lo indicado en las secciones 5.2.1.1 y 5.2.1.2, donde se determinó, por XPS y TPR, que la mayor concentración de sitios interfaciales (Pt-CoO_x)$_i$ es alcanzada al trabajar en condiciones de pH en las que el complejo de Pt (CPA) puede depositarse selectivamente sobre el co-soporte CoO_x previamente depositado sobre el soporte base TiO_2.

5.2.1.4 Quimisorción de CO

Con la técnica de quimisorción de CO mediante el método volumétrico estático [89], se obtuvieron los valores de dispersión de Pt (D_{Pt}) en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a valores de pH de 3.0 y 6.0, previamente calcinados a 200 o 300 °C, y posteriormente reducidos a 100 °C durante 1 h. Con los valores de D_{Pt} obtenidos, se determinó el tamaño de cristalito de Pt (d_{Pt}) en los catalizadores, asumiendo que tienen forma hemiesférica. Los resultados de D_{Pt} y d_{Pt} se muestran en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Dispersión de Pt en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a diferentes valores de pH y temperatura de calcinación.

Catalizador	$T_{calc.}$ (°C)	[Pt] (%)	D_{Pt} (%)[a]	d_{Pt} (nm)[b]	d_{Pt} (nm)[c]
Pt/TiO_2 (pH 3)	200	1.0	87.5	1.3	1.9 ± 0.7
Pt/TiO_2 (pH 3)	300	1.0	83.7	1.4	1.8 ± 0.8
$Pt/CoO_x/TiO_2$ (pH 3)	200	1.0	94.0	1.2	1.5 ± 0.3
$Pt/CoO_x/TiO_2$ (pH 3)	300	1.0	99.1	1.1	1.2 ± 0.4
$Pt/CoO_x/TiO_2$ (pH 6)	200	0.8	98.1	1.1	0.8 ± 0.3
$Pt/CoO_x/TiO_2$ (pH 6)	300	0.8	99.7	1.0	0.8 ± 0.3

[a] Determinado por quimisorción de CO con la consideración CO/Pt = 1:1.
[b] Determinado a partir de d_{Pt} obtenido por quimisorción de CO considerando una forma hemiesférica.
[c] Determinado por TEM.

Para analizar el efecto de la presencia del co-soporte CoO_x en la D_{Pt} de los catalizadores, en la Tabla 5.7, se agregaron los valores de D_{Pt} y d_{Pt} obtenidos con los catalizadores Pt/TiO_2, analizados en la sección 5.1.1.4. Como se observa en la Tabla 5.7, tanto para los catalizadores Pt/TiO_2 como para los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$, se obtuvieron valores de D_{Pt} sobre el 85%, con d_{Pt} entre 1 y 2 nm. Estos valores son mucho mayores a los obtenidos con catalizadores de Pt previamente reportados [124,139–142], donde los valores de D_{Pt} no superan el 60%, con d_{Pt} entre 3-12 nm.

Si se comparan los resultados de la Tabla 5.7, no existe un efecto significativo de la variación del pH de síntesis, con respecto a los valores de D_{Pt} y d_{Pt} obtenidos con los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$. Sin embargo, se observa un ligero aumento de D_{Pt} en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ calcinados a 300 °C. Esto podría deberse a que las condiciones de pretratamiento generan una descomposición térmica del precursor metálico, en la que los átomos de Pt se distribuyen de manera más uniforme sobre la superficie del soporte CoO_x/TiO_2 [58,102–105]. Sin embargo, como se indicó en las secciones 5.1.1.1 y 5.1.1.2, una temperatura de calcinación mayor, no necesariamente favorece al proceso de adsorción electrostática selectiva de Pt sobre el co-soporte CoO_x. De este modo, es posible indicar que la temperatura de calcinación puede generar efectos opuestos con respecto a la deposición selectiva de Pt sobre CoO_x y a los valores D_{Pt} en este tipo de catalizadores.

Los valores de d_{Pt} en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados en este trabajo, son más pequeños que los reportados por López y colaboradores [123], quienes prepararon catalizadores $Pt\text{-}CoO_x/TiO_2$ con una carga de Pt de 1% y d_{Pt} entre 3 y 4 nm mediante el método de impregnación de nanopartículas de Pt-Co por humedad incipiente. Asimismo, Furukawa et al. [140], prepararon catalizadores Pt_3Co soportados en distintos óxidos metálicos para la reacción PROX, por el método de co-impregnación, cuyos valores de d_{Pt} se encontraron en un rango de 3-6 nm. Basado en estos resultados, se concluye que, mediante el método de adsorción electrostática se pueden obtener altas dispersiones de Pt en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$, con d_{Pt} cercanos a 1 nm, valores que únicamente han podido ser obtenidos por métodos mucho más costosos, cuyas condiciones de síntesis son difíciles de controlar, como es el caso de la deposición por capa atómica (ALD) [145,146].

5.2.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la Figura 5.24, se observan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la distribución de d_{Pt} (inserto en cada micrografía) tanto para los catalizadores Pt/TiO_2 preparados a un pH 3.0, como para los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a valores de pH de 3.0 y 6.0. Las muestras fueron calcinadas a 200 °C o 300 °C, y posteriormente reducidas "*ex situ*" en H_2, a 100 °C, antes de transferirlas al TEM.

En las Figuras 5.24a y 5.24b, correspondientes a las imágenes TEM de los catalizadores Pt/TiO_2 calcinados a 200 °C y 300 °C, respectivamente, se identifican pequeñas partículas con diferente tipo de contraste al del soporte TiO_2, que han sido atribuidas a la presencia de cristalitos de Pt. Mediante un análisis estadístico de las micrografías TEM, se determinaron tamaños de cristalitos de Pt menores a 2 nm, corroborando los resultados de D_{Pt} obtenidos mediante quimisorción de CO.

Por otra parte, en las micrografías de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ (Figuras 5.24 c-f), se observan dos dominios con diferente tipo de contraste. Por este motivo, se llevó acabo el análisis EDX de distintas regiones de un catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$, con el fin de identificar la presencia de Pt y de los componentes del soporte en las diferentes zonas de la imagen TEM del material analizado. Los resultados del análisis TEM-EDX se muestran en la Figura 5.25.

Como se observa en la Figura 5.25, se obtuvieron los análisis EDX de dos zonas del catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ que poseen de diferentes tipos de contraste. En la zona 1, se observan pequeñas partículas sobre una región de diferente contraste. De acuerdo al análisis EDX de esta zona, se detectó la presencia de Ti, Co y Pt. Por el contrario, en el análisis EDX de la zona 2, no se observaron dominios de Pt y, la concentración de Co es menor que la obtenida en la zona 1. Por lo tanto, esto indica que las regiones con tamaños menores a 2 nm de la zona 1, corresponden a la

presencia de cristalitos de Pt; que, en su mayoría, están sobre las zonas de cobalto presentes en la superficie del soporte. Esto a su vez, está de acuerdo con los resultados obtenidos por los análisis de XPS, TPR y DRIFTSs en donde se indicó que, en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$, existe la presencia zonas de contacto cercano entre átomos de Pt y las especies oxidadas de CoO_x, denominadas en este trabajo, como sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$.

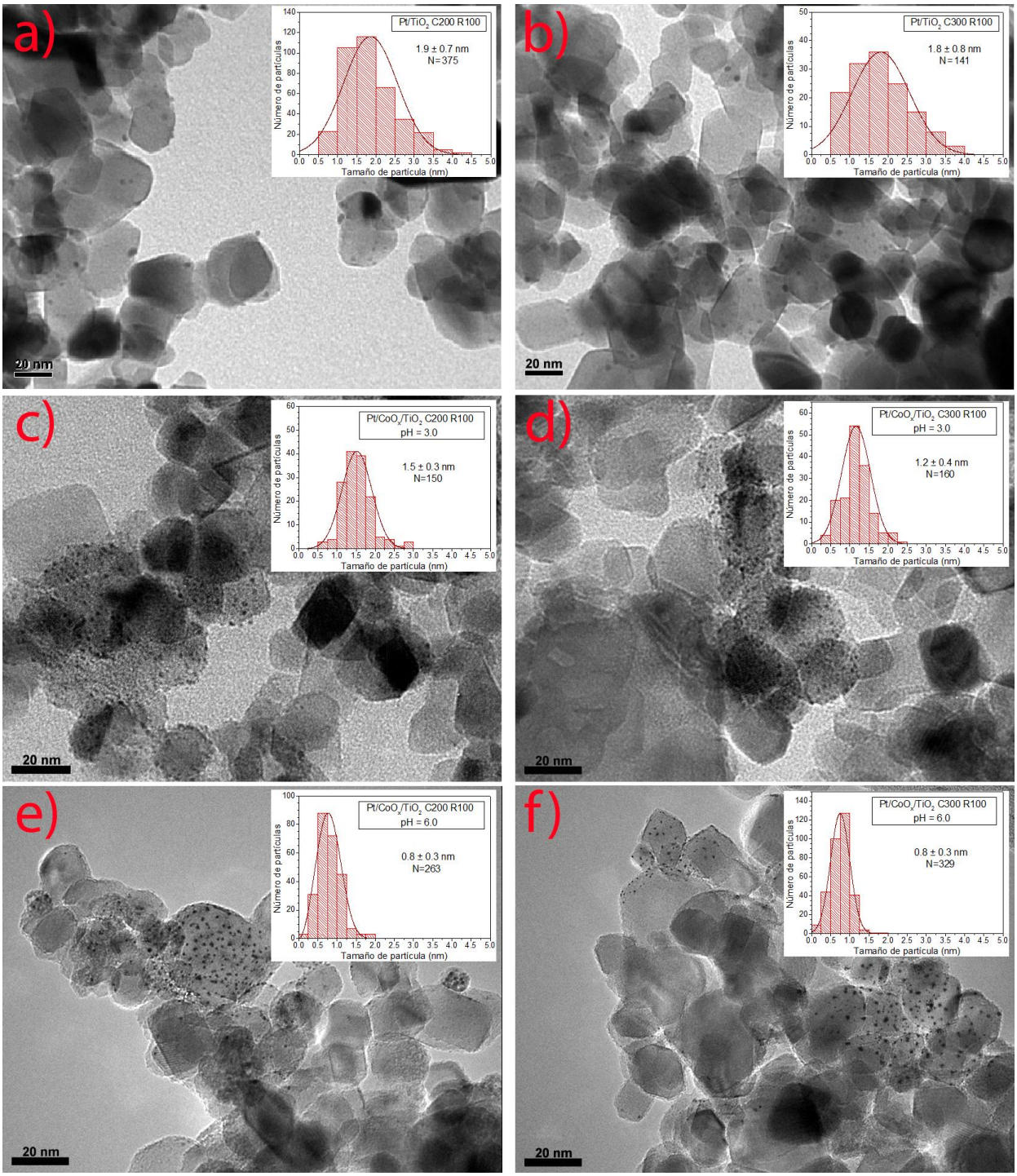

Figura 5.24. Imágenes TEM de los catalizadores Pt/TiO_2 calcinados a: a) 200 °C y b) 300 °C, y de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a: c) pH: 3.0, T_{Calc}: 200 °C; d) pH: 3.0, T_{Calc}: 300 °C; e) pH: 6.0, T_{Calc}: 200 °C; y f) pH: 6.0, T_{Calc}: 300 °C.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos por los análisis EDX, se confirma que en los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados por adsorción electrostática (micrografías TEM de las Figuras 5.24 c-f), los valores de d_{Pt} están por debajo de 1.5 nm. En los catalizadores preparados a pH 6.0, los tamaños promedio de cristalito de Pt ($d_{Pt} \approx 0.8$ nm) son menores que los obtenidos por los catalizadores sintetizados a pH 3.0 ($d_{Pt} \approx 1.2 – 1.5$nm). Además, si se comparan los valores de d_{Pt} de los catalizadores sintetizados a pH 3.0, previamente calcinados a 200 y 300 °C; se observa que una mayor temperatura de calcinación, conduce a obtener un menor valor de d_{Pt}, y por tanto una mayor D_{Pt}, corroborando la tendencia observada mediante la técnica de quimisorción de CO.

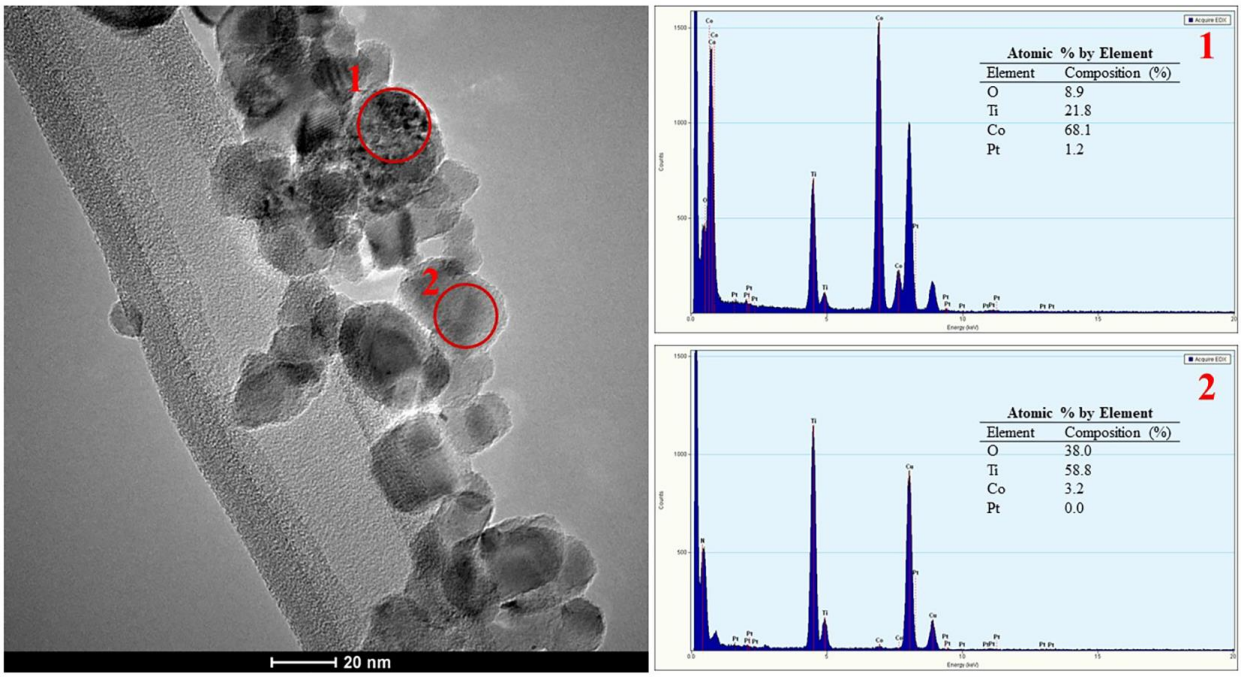

Figura 5.25. Imagen TEM y análisis EDX de superficies de Pt soportado (zona 1) y zonas libres de Pt (zona 2) del catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 3.0, calcinado a 300 °C y reducido "*ex situ*" a 100 °C.

Por otra parte, si se comparan los resultados de D_{Pt} y d_{Pt} de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a pHs de 3.0 y 6.0, se observa no existen diferencias significativas entre los valores obtenidos en cada caso. Sin embargo, de acuerdo a los resultados de los análisis TPR y XPS, la distribución de los cristalitos de Pt sobre la superficie del soporte es distinta. Esto se explica de mejor manera en el esquema de la Figura 5.26, donde, se observa que una mayor cantidad de cristalitos de Pt se encuentran sobre el co-soporte CoO_x del catalizador preparado a pH 6.0, permitiendo generar una mayor la formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$, que se representan en la Figura 5.27.

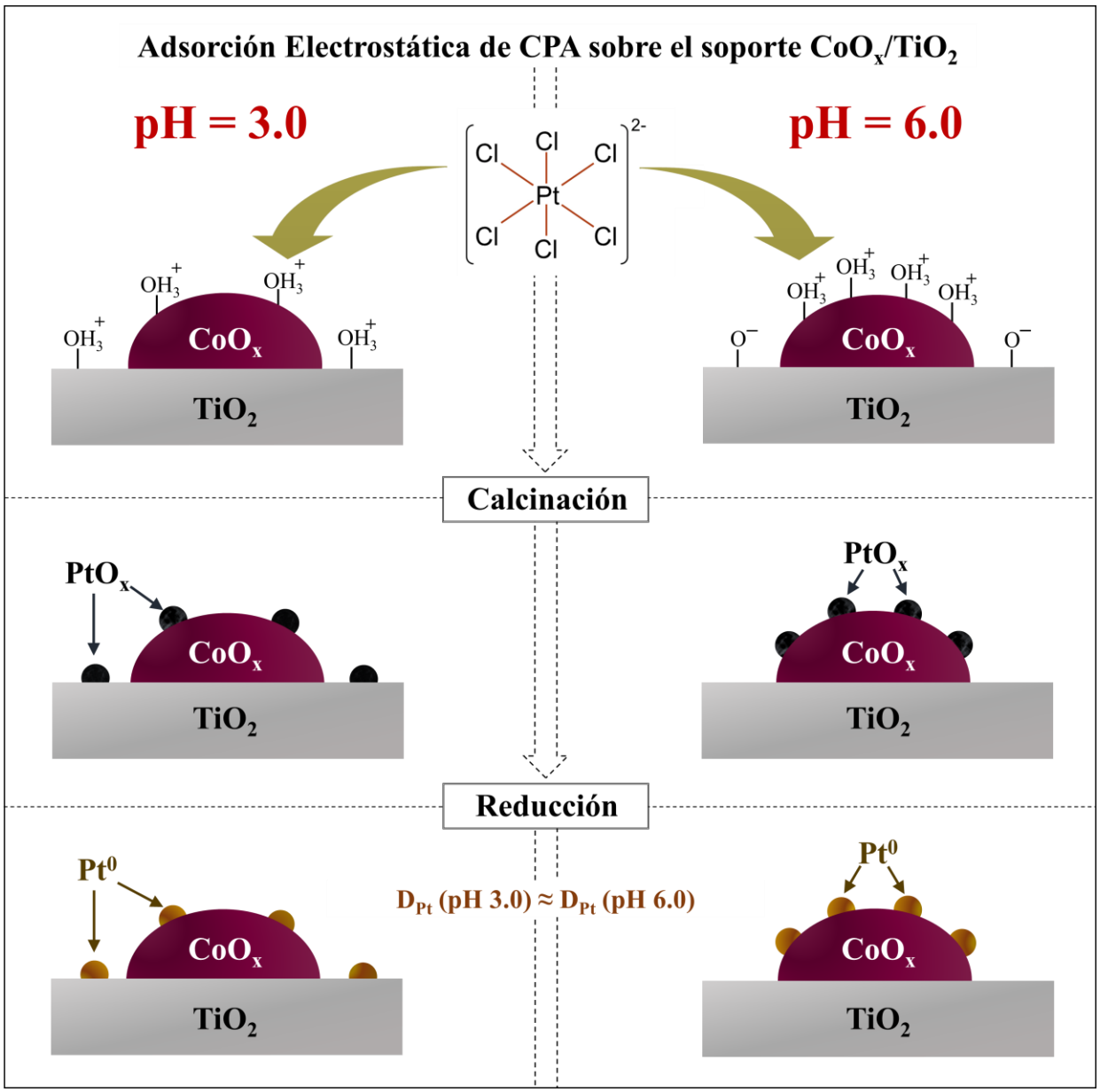

Figura 5.26. Distribución de Pt en el soporte CoO_x/TiO_2 de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a pH de 3.0 y 6.0, calcinados (200 – 300 °C) y reducidos a 100 °C.

Como se observa en la Figura 5.27, el contacto entre los cristalitos de Pt metálico y las especies oxidadas de cobalto (CoO_x) que se encuentran alrededor, conduce a la formación de los sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$, detectados por las técnicas de TPR, XPS, espectroscopía infrarroja y TEM-EDX, y que pueden generar un efecto promotor en la actividad catalítica de los catalizadores de Pt en la reacción PROX, que se muestra en la sección 5.2.2.

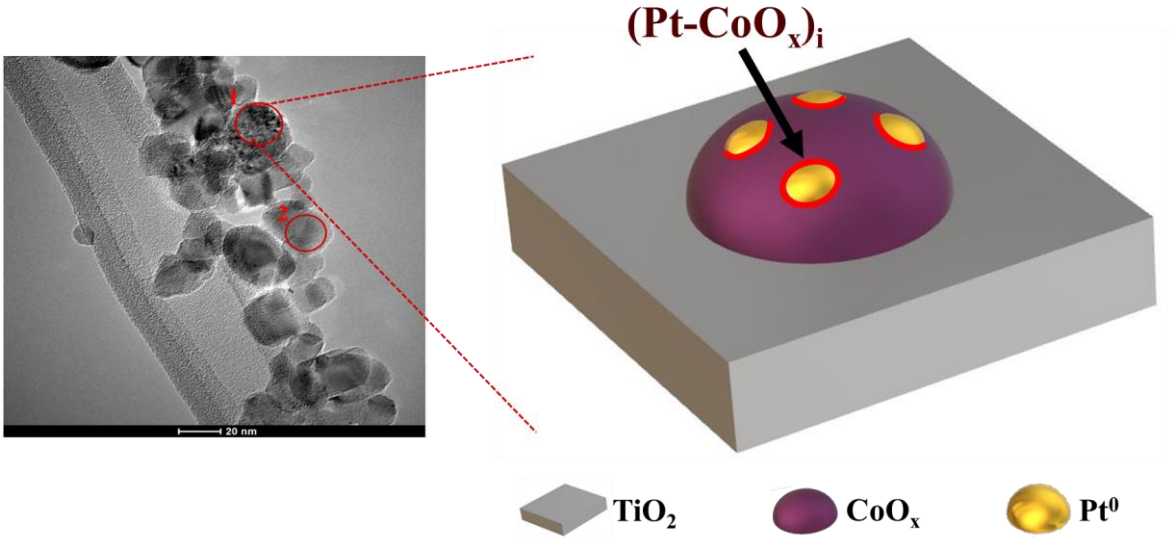

Figura 5.27. Representación de los sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$.

5.2.2 Actividad catalítica en la reacción PROX

El estudio del efecto de las condiciones de pH de síntesis y de la temperatura de calcinación, sobre la actividad de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ en la reacción PROX, previamente reducidos en H_2 a 100 °C, está dividido en dos secciones. En la sección 5.2.1.1, se presenta el análisis de la actividad catalítica, en términos de conversión de CO (X_{CO}) y selectividad hacia CO_2 (S_{CO2}) de cada uno de los catalizadores preparados por SEA. Mientras que, en la sección 5.2.2.2, se muestra un estudio comparativo del efecto de las condiciones de preparación (pH de síntesis de 3.0 y 6.0) y de pretratamiento (temperatura de calcinación de 200 °C y 300 °C) de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$, con respecto a su actividad catalítica intrínseca, en términos de energía de activación aparente (E_{ap}) y velocidad de reacción por sitio activo de catalizador (TOF), durante la reacción PROX.

5.2.2.1 Actividad catalítica global

Las curvas de ignición correspondientes a la conversión de CO (X_{CO}) y a la selectividad hacia CO_2 (S_{CO2}) con respecto a la temperatura de reacción PROX, de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$, se muestran en las Figuras 5.28 y 5.29, respectivamente.

Con el fin de demostrar el efecto promotor que genera la presencia de los óxidos de cobalto (CoO_x) en los catalizadores basados en Pt, en las Figuras 5.28 y 5.29 se graficaron, adicionalmente, las curvas de ignición obtenidas en los catalizadores Pt/TiO_2 preparados a un

pH de 3.0 y calcinados a 200 y 300 °C. La mayor X_{CO} obtenida con los catalizadores Pt/TiO_2 fue del 40%, a una temperatura de 125 °C, con un valor de S_{CO2} de aproximadamente 35%.

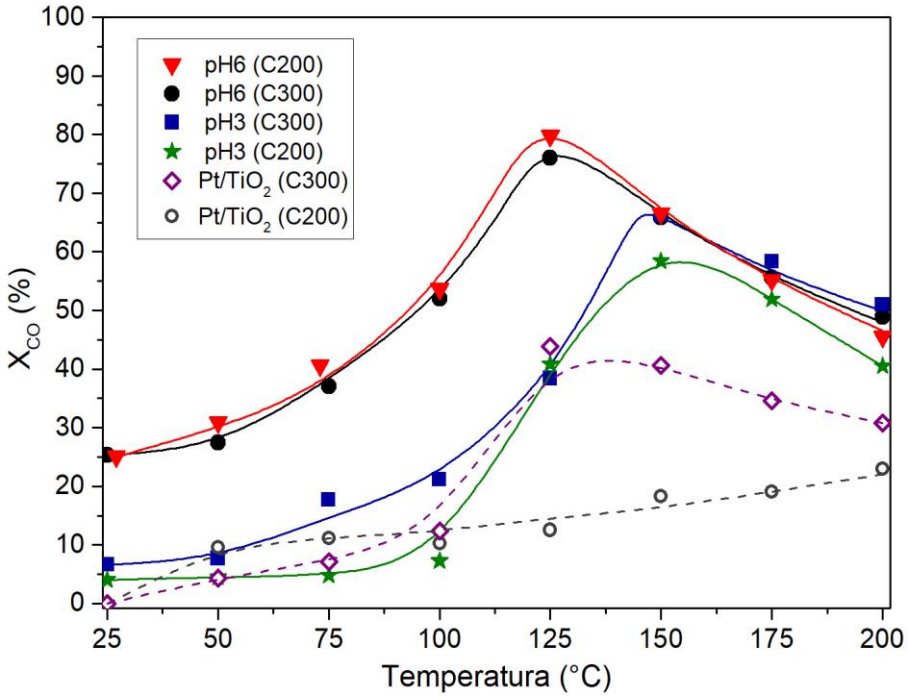

Figura 5.28. X_{CO} en función de la temperatura para catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a diferentes valores de pH (pH = 3.0 y 6.0) y distintas temperaturas de calcinación (200 °C y 300 °C).

Como se explicó en la sección 5.1.2.1, la baja actividad de los catalizadores Pt/TiO_2, se debe al bajo grado de reducibilidad del soporte de TiO_2. De esto se puede deducir que la reacción PROX se lleva cabo a través de un mecanismo Langmuir-Hinshelwood, en el que existe la competencia por los mismos sitios activos de Pt, para la adsorción de CO, O_2 e H_2 [7,29,132]. Esto, a su vez, explica la baja selectividad obtenida con los catalizadores Pt/TiO_2, en los que se observa una disminución de S_{CO2} a temperaturas superiores a 100 °C, condición que favorece la activación de la molécula de H_2 y la desorción de CO, y, por tanto, una mayor producción de H_2O en relación a CO_2.

Por otra parte, el aumento de la X_{CO} y S_{CO2} en la reacción PROX de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$, en relación a las obtenidas con los catalizadores Pt/TiO_2, se explica de la siguiente manera: La presencia de especies oxidadas de cobalto (CoO_x) en catalizadores basados de Pt, favorece la generación de sitios catalíticos específicos para la adsorción disociativa de O_2, que su vez, puede reaccionar con las moléculas de CO adsorbidas en los sitios activos de Pt de la superficie del catalizador [30,108,123,140].

De acuerdo a las Figuras 5.28 y 5.29, los valores más altos de X_{CO} y S_{CO2} fueron obtenidos por los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a pH 6.0. Además, no se observó un efecto considerable del efecto de la temperatura de reacción en la actividad catalítica de estos materiales. La diferencia entre la actividad de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a distintos pHs está relacionada con el diferente grado de interacción metal-soporte [8,57]. Esto a su vez, está reflejado en los resultados de XPS y TPR, donde se determinó que existe una mayor concentración de sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ en los catalizadores preparados a pH 6.0, condición en la que se favorece la adsorción electrostática selectiva del precursor de Pt sobre el co-soporte CoO_x.

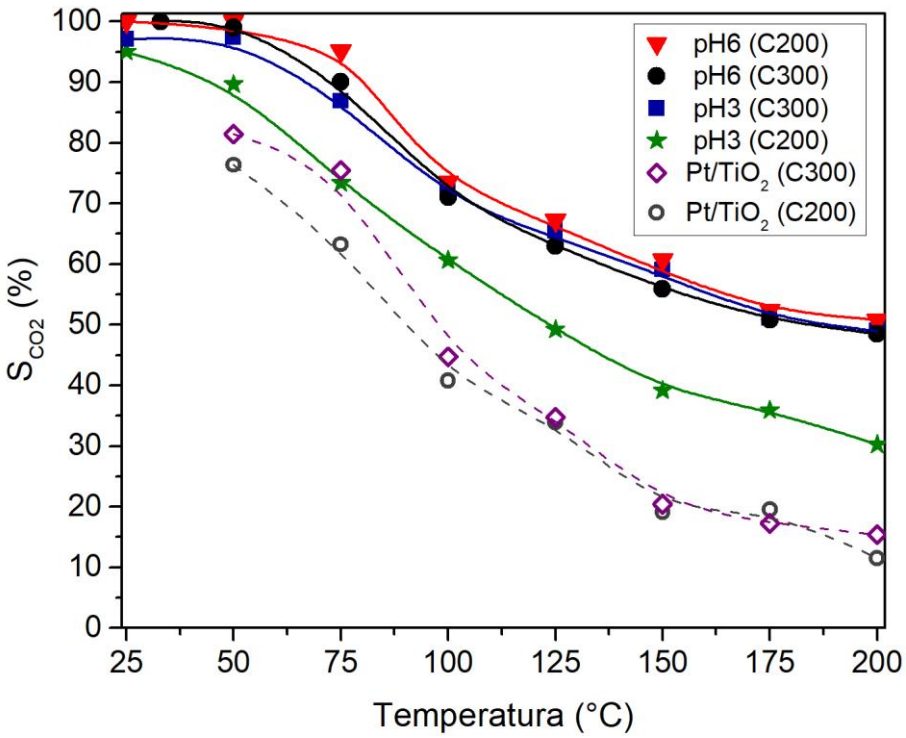

Figura 5.29. Selectividad de O_2 hacia la formación de CO_2 en función de la temperatura para catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a diferentes valores de pH de síntesis (pH = 3.0 y 6.0) y distintas temperaturas de calcinación (200 °C y 300 °C).

De acuerdo a las curvas de ignición de la reacción PROX representadas en las Figuras 5.28 y 5.29, con los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a pH 6.0, se obtuvo una máxima X_{CO} cercana al 80%, con un valor S_{CO2} del 70%, a una temperatura de reacción de 125 °C. Estos resultados son similares a los reportados por López y colaboradores [123], quienes emplearon catalizadores $Pt\text{-}CoO_x/TiO_2$, y obtuvieron una X_{CO} del 90% y S_{CO2} del 70%. Sin embargo, estos valores de actividad se alcanzaron a una temperatura de reacción PROX de 180 °C, con un valor de velocidad espacial (GHSV) de 60 $L/g_{cat}\cdot h$.

Por otra parte, al comparar los resultados de actividad de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$, con respecto a los obtenidos por los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$, se observan similares valores de X_{CO} (80%). No obstante, la temperatura de reacción a la que se alcanza la mayor X_{CO} con los

catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ es menor (84 °C), en relación a la temperatura de mayor X_{CO} de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ (125 °C). De esta manera, se podría indicar, a priori, que el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ es más activo que el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$. Sin embargo, la carga metálica de Pt es mayor para el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ (1% en peso). Lo cual hace imperioso analizar la actividad catalítica intrínseca de los materiales, que se presenta a continuación.

5.2.2.2 Actividad catalítica intrínseca

Para determinar la actividad de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$, en términos de energía de activación aparente (E_{ap}) y de velocidad de reacción por átomos expuestos de Pt (TOF), se realizaron ensayos cinéticos en régimen diferencial (X_{CO} <15%), bajo las condiciones de reacción PROX detalladas en la sección 4.2.

En la Figura 5.30 se muestran los gráficos tipo Arrhenius obtenidos en los ensayos cinéticos llevados a cabo con cada uno de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$, preparados a diferentes condiciones de pH y de pretratamiento, en los que se observa la relación de velocidad de reacción (TOF) en función de la temperatura de reacción PROX.

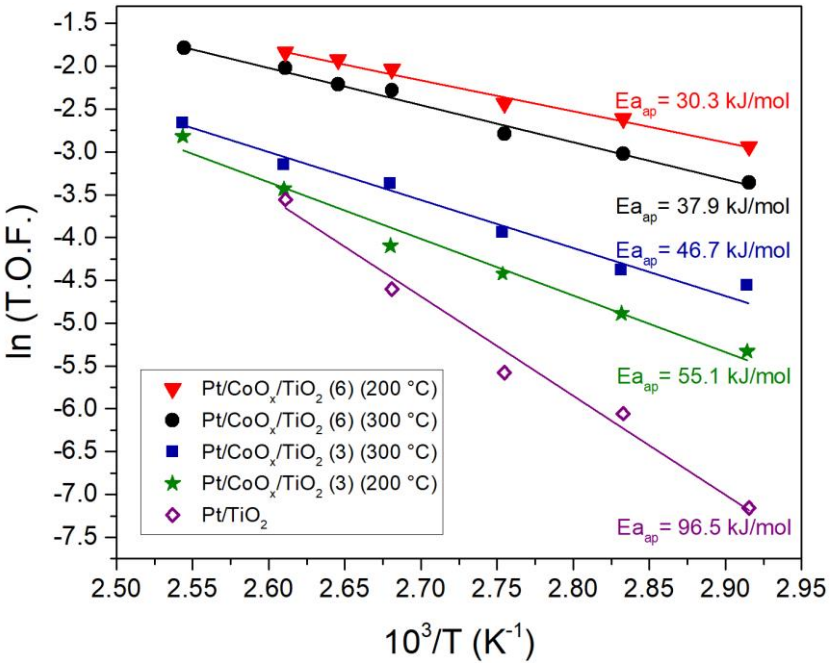

Figura 5.30. Gráficos de Arrhenius de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a diferentes valores de pH de síntesis (pH = 3.0 y 6.0) y distintas temperaturas de calcinación (200 °C y 300 °C), utilizados en la reacción PROX.

De acuerdo a los resultados presentados en la Figura 5.30, se evidencia el efecto exponencial de la temperatura sobre la velocidad de reacción PROX. Esta tendencia permitió

determinar la energía de activación aparente (E_{ap}) para cada catalizador, a través del uso de la ecuación de Arrhenius (Ecuación A.2., Anexo A). Los resultados de E_{ap} y de velocidad de reacción TOF, se resumen en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Valores correspondientes a E_{ap} y TOF en la reacción PROX para los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados a diferentes valores de pH y temperatura de calcinación.

Catalizador	**pH**	**$T_{calc.}$ (°C)**	**E_{ap} (kJ/mol)[a]**	**E_{ap} (kJ/mol)[b]**	**TOF x 10^2 (s^{-1})[a]**
$Pt/CoO_x/TiO_2$	6.0	200	30.3	28.6	13.1
	6.0	300	37.9	43.2	10.4
	3.0	200	55.1	51.1	1.9
	3.0	300	46.7	45.3	4.1
Pt/TiO_2	3.0	300	96.5	96.5	1.0

[a] E_{ap} obtenida en los ensayos catalíticos realizados en el reactor tubular.

[b] E_{ap} obtenida en los análisis DRIFTS "*operando*" en condiciones de reacción PROX.

[c] Velocidades de reacción TOF obtenidas a 100 °C.

Como se muestra en la Tabla 5.8, también se determinaron los valores de E_{ap} para cada catalizador a través de los análisis DRIFTS "*operando*", en condiciones de reacción PROX. No se observaron diferencias estadísticamente significativas entre estos resultados con respecto a los obtenidos en el reactor tubular detallado en la sección 3.2, considerando que pudieron existir limitaciones fuidodináminamicas debido al diseño de la celda DRIFTS utilizada en este tipo de análisis.

Los resultados de E_{ap} y TOF de la Tabla 5.8 confirman el efecto promotor generado por el óxido de cobalto en los catalizadores de Pt. Las especies oxidadas CoO_x favorecen la generación de sitios catalíticos específicos para la activación de O_2, permitiendo que la reacción PROX se lleve a cabo a través de un mecanismo no competitivo. Así, el CO adsorbido en los átomos de Pt, puede reaccionar con los átomos de oxígeno, adsorbidos en sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ [34,157,161]. Esto, a su vez, es reflejado en los altos valores de velocidad de reacción (TOF) y una menor E_{ap} en la reacción PROX, en comparación con los resultados alcanzados por los catalizadores Pt/TiO_2.

Al analizar la influencia del pH de síntesis de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sobre su actividad catalítica en la reacción PROX, se observa un incremento de los valores de velocidad de reacción TOF en los catalizadores preparados a pH 6.0. Además, los valores de E_{ap} alcanzados con estos catalizadores, son menores que los obtenidos por los catalizadores preparados a pH 3.0.

Al comparar los resultados de E_{ap} de los catalizadores preparados a pH 6 (Tabla 5.8), se observa que la E_{ap} del catalizador calcinado a 300 °C (E_{ap} = 38 kJ/mol), es mayor que la obtenida

por el catalizador calcinado a 200 °C (E_{ap} = 30 kJ/mol); lo que indica que este último posee una mayor actividad catalítica. Estos resultados son comparables con los reportados por Özyönüm et al., quienes determinaron un valor de E_{ap} de 26 kJ/mol, utilizando catalizadores Pt-Co-Ce/Al_2O_3 para la reacción PROX [174].

Los resultados de velocidad de reacción TOF demostraron que el catalizador sintetizado a pH 6.0 y calcinado a 200 °C, es el más activo. A una temperatura de 80 °C, la velocidad de reacción TOF obtenida con este catalizador fue de 7.3×10^{-2} s^{-1}, que es comparable con los valores de TOF obtenidos por los catalizadores bimetálicos Pt-Co/CNT ($TOF_{80°C}$ = 6.6×10^{-2} s^{-1}) y los catalizadores Pt_3Co/SiO_2 ($TOF_{80°C}$ = 8.4×10^{-2} s^{-1}), reportados por Wang et al. [157] y Komatsu et al. [158], respectivamente.

Por otra parte, si se correlacionan los resultados de caracterización por TPR obtenidos en la sección 5.2.1, con los valores de E_{ap} y TOF de los catalizadores Pt/CoO_x/TiO_2, se confirma que la actividad catalítica de estos materiales está relacionada de la concentración de sitios interfaciales (Pt-CoO_x)$_i$. En la Figura 5.31, se observa la relación existente entre la actividad de los catalizadores Pt/CoO_x/TiO_2, con respecto a la concentración de especies (Pt-CoO_x)$_i$, que fueron obtenidas a partir de los valores de consumo de H_2 normalizado por mol de Pt, detallado en la Tabla 5.6. Cabe señalar que, a diferencia de los catalizadores Pt/FeO_x/TiO_2, no fue posible comparar la actividad catalítica de Pt/CoO_x/TiO_2 con los valores de concentración de (Pt-CoO_x)$_i$ obtenidos mediante el análisis XPS, debido a que la concentración de Pt es diferente para los catalizadores preparados a pH 6.0 (0.8% en peso) con la de los catalizadores preparados a pH 3.0 (1% en peso).

Como se explicó para el caso de los catalizadores Pt/FeO_x/TiO_2 (Figura 5.16), la actividad de los catalizadores Pt/CoO_x/TiO_2 no solo depende de la concentración de los sitios interfaciales (Pt-CoO_x)$_i$, sino también de la concentración de sitios (Pt-TiO_x)$_i$, que son menos activos para la reacción PROX [48,140,158]. Así, al trabajar a un pH que asegure la adsorción selectiva de Pt sobre CoO_x (e.g. pH 6.0), se puede lograr una proporción relativa de sitios interfaciales (Pt-CoO_x)$_i$ mayor que la obtenida por (Pt-TiO_x)$_i$, logrando alcanzar un mayor efecto promotor en su actividad catalítica global en la reacción PROX.

Las tendencias de E_{ap} y TOF mostradas en la Figura 5.31, indican que una mayor concentración de sitios interfaciales (Pt-CoO_x)$_i$ favorece a la actividad de los catalizadores Pt/CoO_x/TiO_2 utilizados en la reacción PROX. Para este caso, el catalizador preparado a pH 6.0 y calcinado a 200 °C, posee la mayor actividad catalítica; llegando a alcanzar valores de E_{ap} de ~30 kJ/mol y una velocidad de reacción TOF de ~13×10^{-2} s^{-1} a 100 °C, en condiciones diferenciales de reacción.

Al comparar los valores de actividad de los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ y $Pt/FeO_x/TiO_2$ (sección 5.1.2.2) preparados a pH 6.0 y calcinados a 200 °C, se observa la presencia de especies CoO_x generan un mayor efecto promotor en la actividad de los catalizadores de Pt. La mayor actividad del catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$, puede deberse a dos razones: 1) una mayor reducibilidad del soporte CoO_x/TiO_2, observado en el mayor consumo de H_2; o, 2) a una mayor concentración de especies $(Pt\text{-}CoO_x)_i$, que está relacionada con el mayor PZC de CoO_x en relación al del FeO_x. Así, al trabajar con un co-soporte de mayor PZC, se tiene un rango de pH más amplio, que permite favorecer a un proceso de adsorción electrostática selectiva, el cual es generado por una mayor diferencia entre las cargas electrostáticas de los componentes del soporte [26,97].

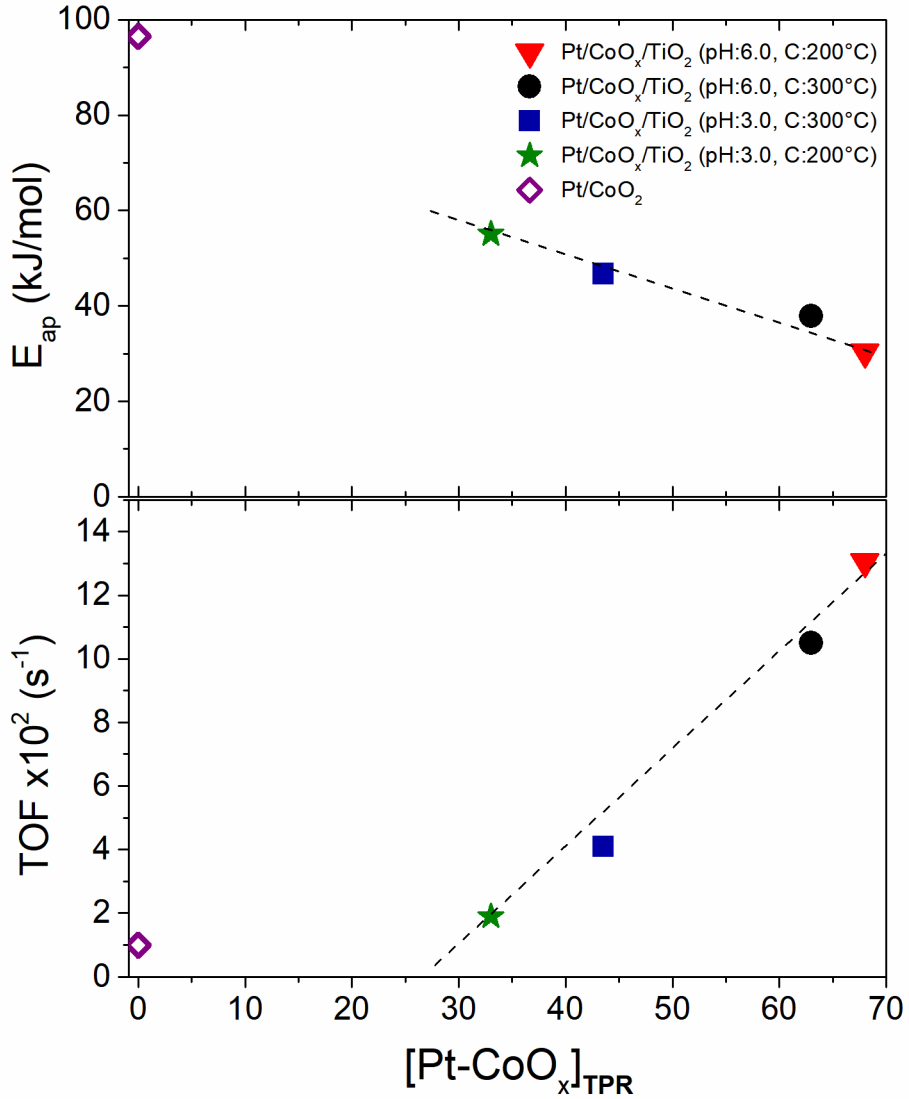

Figura 5.31. E_{ap} y TOF en función de la concentración de sitios interfaciales $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ obtenidos por TPR.

Los valores de X_{CO}, S_{CO2}, E_{ap} y TOF obtenidos con los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ (M = Fe o Co) indican que la actividad catalítica de estos materiales, es más alta en relación a distintos tipos de catalizadores de Pt previamente reportados, que han sido preparados por métodos de síntesis

costosos y difíciles de controlar [22,33,144,153,155]. En este trabajo, se desarrolló la síntesis por adsorción electrostática, el cual es un método poco costoso y fácilmente controlable, que permite obtener catalizadores de Pt altamente dispersos, en los que la presencia de sitios interfaciales $(Pt\text{-}MO_x)_i$, determinados por TEM, XPS, TPR y espectroscopía infrarroja, generan un efecto promotor en su actividad catalítica en la reacción PROX.

5.2.2.3 Estabilidad

Para estudiar la estabilidad de este tipo de materiales en la reacción PROX, se llevó a cabo un ensayo catalítico bajo las condiciones de reacción detalladas en la sección 2.3, a una temperatura de reacción constante de 125 °C y una velocidad espacial (GHSV) de 60 $L/g_{cat}\cdot h$, durante 50 h de operación continua.

En la Figura 5.32, se muestran los resultados correspondientes a la conversión de CO y selectividad hacia CO_2 en función del tiempo de reacción PROX, obtenidos con el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizado a un pH de 6.0, calcinado a 200 °C y posteriormente reducido en H_2 a 100 °C, el cual presentó la mayor actividad catalítica, en términos de E_{ap}, TOF, X_{CO} y S_{CO2}, en relación a los otros catalizadores estudiados.

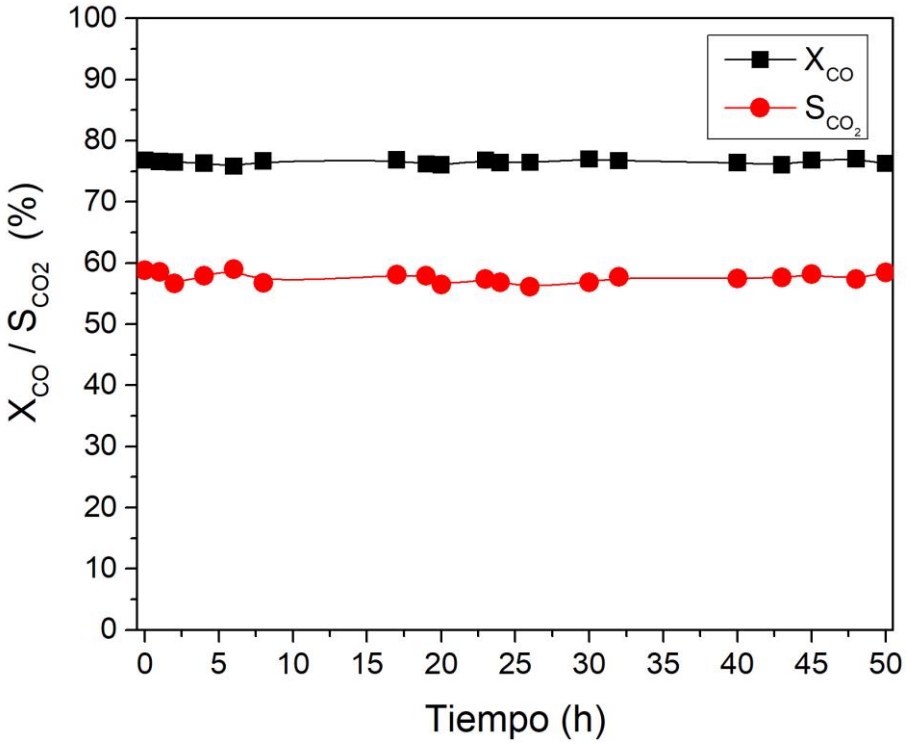

Figura 5.32. Gráfico de estabilidad en la reacción PROX para el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizado a un pH de 6.0 y calcinado a 200 °C (Temperatura de reacción = 125 °C).

Como se observa en la Figura 5.32, no existió una variación considerable de la actividad del catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ durante 50 h de reacción ininterrumpidas, bajo condiciones que donde se obtuvo la mayor conversión de CO en función de la temperatura (Figura 5.28). De este modo, es posible concluir que el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ es un material térmicamente estable para la reacción PROX.

Finalmente, se llevó a cabo un ensayo de ciclabilidad del catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 3.0 y calcinado a 300 °C, con el fin de determinar las diferencias obtenidas en la actividad catalítica, al incrementar y disminuir la temperatura de reacción. Las curvas de ignición obtenidas durante los dos ciclos de reacción PROX, se muestran en la Figura 5.33.

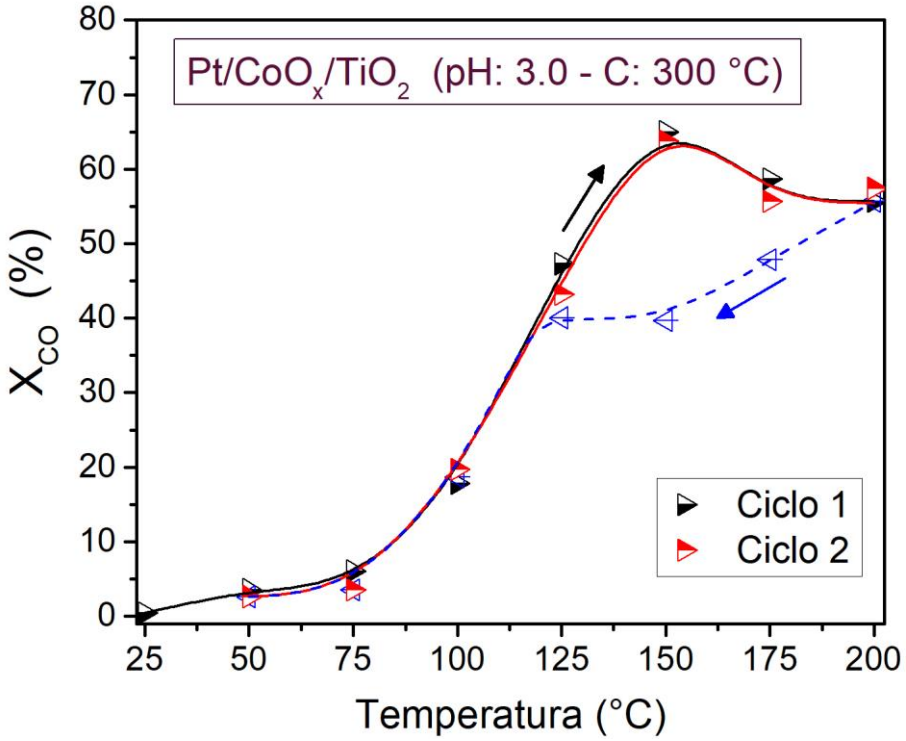

Figura 5.33. Gráfico de ciclabilidad en la reacción PROX para el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 3.0 y calcinado a 300 °C.

De acuerdo a las tendencias de X_{CO} de la Figura 5.33, no existe una variación considerable en la actividad de $Pt/CoO_x/TiO_2$ durante los dos ciclos de reacción PROX, a pesar de incrementar la temperatura hacia valores superiores a 100 °C; condición en la que se llevó a cabo el proceso previo de reducción del catalizador.

En la Figura 5.33, se observa un fenómeno de histéresis en la curva de X_{CO} en el rango de temperaturas entre 125°C y 200°C. Este efecto está directamente relacionado con el estado de cobertura de los reactivos en superficie catalítica, dada la ocurrencia de dos reacciones de oxidación competitivas. Además de la presencia de CO y O_2, la mezcla de reacción PROX contiene una alta

concentración de H_2 (60%), generando, por lo tanto, una competencia por los sitios catalíticos para la adsorción de CO e H_2 en ese rango de temperaturas. A temperaturas superiores a 125°C, la velocidad de oxidación de H_2 es más alta (Figura 5.13) y, de acuerdo a los espectros DRIFTS de las Figuras B.7-B.10, la cobertura de CO disminuye significativamente a partir de esa temperatura. Considerando esto, es claro entonces que las condiciones de reacción (coberturas superficiales y velocidades de reacción) no son las mismas si el proceso catalítico ocurre con el aumento de temperatura desde 125 a 200 °C, o con una disminución de la misma desde 200 a 125 °C, lo cual implica que los valores de X_{CO} sean diferentes dependiendo si el sistema se calienta o se enfría. El hecho que la histéresis en la curva de X_{CO} está relacionada con las velocidadesd de oxidación y el estado de la superficie catalíca se confirma al observar que, bajo los 125 °C, las velocidades de oxidación de CO e H_2 son nuevamente comparables (Figura 5.13) y la cobertura de CO vuelve a ser predominante, por lo que sin importar si la reacción se lleva a cabo con una rampa de temperatura ascendente o descendente, la X_{CO} es la misma para ambos procesos a temperaturas menores a 125 °C.

Adicionalmente, en la Figura 5.33 se observa que, al incrementar nuevamente la temperatura de reacción, desde 50 a 200 °C (ciclo 2), los valores obtenidos de X_{CO} siguen la misma tendencia que la reportada durante el ciclo de reacción 1. Este comportamiento de la actividad catalítica durante los dos ciclos de reacción, permiten concluir que el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ es estable con respecto a la variación de la temperatura de reacción PROX, en un rango comprendido entre 50 y 200 °C.

5.3 Conclusiones

Con los resultados obtenidos por las técnicas XPS, TPR y DRIFTS, se determinó que es posible controlar la deposición de Pt sobre el co-soporte MO_x depositado previamente sobre TiO_2 (MO_x/TiO_2), mediante la variación del pH de síntesis por adsorción electrostática y de la temperatura de calcinación.

Los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ preparados por SEA a un pH 6.0, presentaron una concentración de sitios interfaciales $(Pt\text{-}MO_x)_i$ mayor que la obtenida por los materiales preparados a un pH de 3.0 - 4.0, debido al proceso de adsorción electrostática selectiva de Pt sobre las especies MO_x en condiciones de pH entre los PZC de los componentes del soporte ($PZC_{TiO2} < pH_{SEA} < PZC_{MOx}$).

El efecto de la temperatura de calcinación, con respecto a la formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}MO_x)_i$, depende del pH de síntesis de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$. Para los catalizadores preparados a un pH de 3.0 - 4.0, la temperatura de calcinación de 300 °C favoreció a una mayor formación de sitios $(Pt\text{-}MO_x)_i$.

Para el caso de los catalizadores sintetizados a pH 6.0, no existió un efecto considerable de la variación de temperatura de calcinación entre 200 y 300 °C, con respecto a la formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}MO_x)_i$ en la superficie del catalizador.

La variación del pH de síntesis y de la temperatura de calcinación, no afectó de manera considerable a la dispersión metálica en los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$, llegando a obtener cristalitos de Pt ($d_{Pt}\approx 1$ nm) altamente dispersos sobre la superficie del soporte dual.

La presencia de especies oxidadas de hierro o cobalto genera un efecto promotor en los catalizadores de Pt. En este trabajo, se observó que la actividad de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ es mucho mayor a la obtenida con catalizadores Pt/TiO_2, tanto en términos de conversión de CO, selectividad hacia CO_2, energía de activación aparente y velocidad de reacción TOF, la misma que fue hasta 13 veces mayor que la alcanzada por los catalizadores de Pt soportados en TiO_2.

A pesar de tener dispersiones metálicas y composición de Pt similares, se han observado diferentes tendencias en la actividad de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$. La actividad catalítica de estos materiales, se ha relacionado con la formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}MO_x)_i$ formados por la adsorción electrostática selectiva de Pt, que han sido determinados por XPS, TPR, espectroscopía infrarroja y TEM.

Los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ preparados a pH 6.0 presentaron la mayor actividad catalítica en la reacción PROX. Con el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ se obtuvieron valores de conversión de CO y selectividad hacia CO_2 cercanas al 80% a 80 °C. Mientras que, con el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$, se obtuvieron valores de X_{CO} mayores al 80% y S_{CO2} del 70% a 125 °C.

Al comparar la actividad catalítica intrínseca de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ preparados a pH 6.0, se observó que el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ (E_{ap} = 30 kJ/mol, $TOF_{100°C} = 13.1\times10^{-2}\ s^{-1}$), presenta una mayor actividad que el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ (E_{ap} = 43 kJ/mol, $TOF_{100°C} = 12.5\times10^{-2}\ s^{-1}$).

Mediante los ensayos de estabilidad, se concluye que los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ preparados por SEA son catalíticamente estables por un tiempo prolongado de operación de 50 h, en condiciones de reacción PROX a temperaturas donde se alcanzan altos valores de X_{CO} y S_{CO2}.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

En esta tesis se analizó la influencia de las condiciones de síntesis y de pretratamiento de los catalizadores Pt/TiO_2 y $Pt/MO_x/TiO_2$ (M = Fe o Co) preparados por adsorción electrostática para la reacción PROX, llegando a obtener las siguientes conclusiones:

- La presencia de óxidos (MO_x) de hierro o cobalto genera un efecto promotor en la actividad de los catalizadores de Pt en la reacción PROX, tanto en términos de conversión de CO (X_{CO}) y selectividad de O_2 hacia la formación de CO_2 (S_{CO2}), como en términos de energía de activación aparente (E_{ap}) y velocidad de reacción (TOF). El incremento en la actividad catalítica está relacionado con la formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}MO_x)_i$, que, a su vez, depende del pH de síntesis por adsorción electrostática y de la temperatura de calcinación utilizada como proceso de pretratamiento de estos materiales.

- Se corroboró la hipótesis propuesta en esta investigación, concluyendo que el empleo de óxidos de cobalto y de hierro (PZC_{MOx} = 6.9 - 7.6) como co-soportes, y dióxido de titanio (PZC_{TiO2} = 5.2) como soporte base, permiten alcanzar un mejor aprovechamiento del metal noble, a través de la formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}MO_x)_i$, la misma que es favorecida al trabajar a un pH de síntesis comprendido entre los PZCs de los componentes del soporte.

- La capacidad de adsorción de Pt depende tanto del PZC de los soportes TiO_2 y MO_x/TiO_2, como del pH del medio y de la naturaleza electrostática de la solución precursora de Pt utilizada. Así, al utilizar un co-soporte de un óxido metálico (MO_x, M = Fe o Co) con PZC entre 6.9-7.6, y un soporte base de TiO_2 (PZC = 5.2), se mejora la capacidad de adsorción de un complejo aniónico de Pt (CPA), bajo condiciones de pH menores que el PZC del soporte compuesto MO_x/TiO_2, preparado por impregnación por humedad incipiente. Sin embargo, esta condición de síntesis, no necesariamente permite obtener catalizadores con la mayor actividad para la reacción PROX.

- Una condición de pH de síntesis comprendida entre los PZCs de los componentes del soporte MO_x/TiO_2, genera un efecto promotor mayor en la actividad de los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ y $Pt/CoO_x/TiO_2$ calcinados a 200 °C y reducidos a 100 °C. Particularmente, al trabajar a un pH comprendido entre los PZCs de los componentes del soporte (pH = 6.0), se obtuvieron catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ con mayor actividad para la reacción PROX, en relación a la obtenida con los preparados a un pH de 3.0 - 4.0.

- Mediante el método de adsorción electrostática se obtuvieron catalizadores Pt/TiO_2 y $Pt/MO_x/TiO_2$ (M = Fe o Co) con valores de dispersión de Pt mayores que 85% y tamaños de cristalito de metal noble comprendidos entre 1 y 2 nm.

- Las técnicas de caracterización TPR, XPS y DRIFTS verificaron la formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}FeO_x)_i$ y $(Pt\text{-}CoO_x)_i$ en los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ y $Pt/CoO_x/TiO_2$ preparados por adsorción electrostática.

- La actividad de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ (M = Fe o Co) utilizados en la reacción PROX, está directamente relacionada con la concentración de sitios interfaciales $(Pt\text{-}MO_x)_i$, que, a su vez, depende del pH de síntesis por adsorción electrostática y de la temperatura de calcinación utilizada como proceso de pretratamiento.

- Para los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ preparados a condiciones de pH entre 3.0 y 4.0, el aumento de la temperatura de calcinación incrementa su actividad catalítica, en términos de conversión de CO, selectividad de O_2 hacia la formación de CO_2, energía de activación aparente y velocidad de reacción TOF. Mientras que, para los catalizadores preparados a pH 6.0, no existe un efecto considerable de la temperatura de calcinación con respecto su actividad catalítica alcanzada en la reacción PROX.

6.2 Recomendaciones

A partir de los resultados presentados en esta investigación, se proponen las siguientes recomendaciones que podrían realizarse en trabajos futuros.

- Si bien el CO_2 y H_2O son productos de la oxidación preferencial de CO en exceso de H_2, es necesario considerar que su presencia puede alterar el comportamiento cinético de los catalizadores durante la reacción. De este modo, se sugiere evaluar la influencia de la alimentación de CO_2 y H_2O, como co-reactantes, en la actividad de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ en la reacción PROX.

- En este trabajo se llevó a cabo un proceso de calcinación previo a la reducción de los catalizadores, debido a que se puede favorecer la consolidación de los cristalitos de Pt sobre la superficie de un soporte. No obstante, se propone investigar el efecto de la reducción directa de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ con respecto a sus propiedades fisicoquímicas y a su actividad catalítica en la reacción PROX.

- De acuerdo a los resultados indicados en este trabajo, el valor promedio del PZC del soporte MO_x/TiO_2 depende de la razón MO_x:TiO_2. Por lo tanto, se propone estudiar la influencia de la concentración del co-soporte MOx, con respecto a la formación de sitios interfaciales $(Pt\text{-}MO_x)_i$ en los catalizadores en los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ preparados por adsorción electrostática a diferentes condiciones de pH.

- Se recomienda estudiar la actividad de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ en reacciones en las que la presencia de los sitios interfaciales $(Pt\text{-}MO_x)_i$ generen un efecto promotor. Este es el caso de la reacción de Fischer-Tropsch, en la que, además, se puede evaluar la actividad de este tipo de materiales en condiciones de temperatura más severas, las mismas que podrían afectar la dispersión de Pt en estos catalizadores.

- Finalmente, se sugiere emplear el método de adsorción electrostática para la síntesis de catalizadores altamente dispersos, bajo condiciones que conduzcan a la formación de interacciones metal-soporte que mejoren su actividad catalítica en una reacción determinada. Por ejemplo, se propone preparar catalizadores $Fe/NiO/SiO_2$ en condiciones de pH comprendidas entre los PZC de SiO_2 (PZC = 3.0 - 4.0) y NiO (PZC = 7.0 - 10.0), usando un complejo aniónico de Fe. De este modo, puede ser posible generar interacciones Fe-Ni, que favorezcan la actividad de este tipo de catalizadores en las reacciones de hidrogenación de CO y CO_2.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Dautzenberg, F.M. 2004. New Catalyst Synthesis and Multifunctional Reactor Concepts for Emerging Technologies in the Process Industry. Catalysis Reviews: Science and Engineering. 46(3–4): 335–368.

[2] Davis, M.E. y Davis, R.J. 2003. Fundamentals of Chemical Reaction Engineering. McGraw-Hill Higher Education, New York.

[3] Bartholomew, C. y Farrauto, R. 2006. Fundamental of Industrial Catalytic Processes. 2nd. Wiley-Interscience, New York.

[4] Einaga, H. y Urahama, N. 2014. CO Oxidation Over TiO_2-Supported Pt–Fe Catalysts Prepared by Coimpregnation Methods. Catalysis Letters. 144(10): 1653–1660.

[5] Lane, G. y Wolf, E. 1987. Characterization and Fourier transform infrared studies of the effects of TiO_2 crystal phases during CO oxidation on Pt/TiO_2 catalysts. Journal of Catalysis. 404: 386–404.

[6] Gracia, F., Guerrero, S., Wolf, E.E., Miller, J.T. y Kropf, A.J. 2005. Kinetics, operando FTIR, and controlled atmosphere EXAFS study of the effect of sulfur on Pt-supported catalysts during CO oxidation. Journal of Catalysis. 233: 372–387.

[7] Gracia, F., Li, W. y Wolf, E.E. 2003. The preferential oxidation of CO: selective combinatorial activity and infrared studies. Catalysis Letters. 91 (3–4): 235–242.

[8] Liu, K., Wang, A. y Zhang, T. 2012. Recent Advances in Preferential Oxidation of CO Reaction over Platinum Group Metal Catalysts. ACS Catalysis. 2: 1165–1178.

[9] Dreyer, J.A.H., Grossmann, H.K., Chen, J., Grieb, T., Gong, B.B., Sit, P.H., et al. 2015. Preferential oxidation of carbon monoxide over Pt – FeO_x/CeO_2 synthesized by two-nozzle flame spray pyrolysis. Journal of Catalysis. 329: 248–261.

[10] Iida, H., Kondo, K. e Igarashi, A. 2006. Effect of Pt precursors on catalytic activity of Pt/TiO_2 (rutile) for water gas shift reaction at low-temperature. Catalysis Communications. 7: 240-244.

[11] Kattel, S., Yan, B., Chen, J.G. y Liu, P. 2016. CO_2 hydrogenation on Pt, Pt/SiO_2 and Pt/TiO_2: Importance of synergy between Pt and oxide support. Journal of Catalysis. 343: 115–126.

[12] Takanabe, K., Nagaoka, K., Nariai, K. y Aika, K. 2005. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. Journal of Catalysis. 232: 268-275.

[13] Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K. y Turek, T. 2009. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. Wiley, Weinheim.

[14] Ertl, G., Knözinger, H. y Weitkamp, J. 1997. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH. Michigan, USA.

[15] Munnik, P., de Jongh, P.E. y de Jong, K.P. 2015. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. Chemical Reviews. 115(14): 6687–6718.

[16] Campanati, M., Fornasari, G. y Vaccari, A. 2003. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. Catalysis Today. 77(4): 299–314.

[17] Avgouropoulos, G., Ioannides, T. y Papadopoulou, C. 2002. A comparative study of Pt/γ-Al_2O_3, Au/α-Fe_2O_3 and CuO–CeO_2 catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen. Catalysis Today. 75: 157–167.

[18] Li, J., Lu, G., Wu, G., Mao, D., Guo, Y., Wang, Y., et al. 2014. Effect of TiO_2 crystal structure on the catalytic performance of Co_3O_4/TiO_2 catalyst for low-temperature CO oxidation. Catalysis Science & Technology. 4(5): 1268–1275.

[19] Ohyama, J., Hayashi, Y., Ueda, K., Yamamoto, Y., Arai, S. y Satsuma, A. 2016. Effect of FeO_x-Modification of Al_2O_3 on its Supported Au Catalyst for Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural. The Journal of Physical Chemistry. 120: 15129–15136.

[20] Mukasyan, A.S., Wolf, E.E., Danghyan, V., Miller, J.T. y Cross, A. 2019. Highly active and stable Ni-Cu supported catalysts prepared by combustion synthesis for hydrogen production from ethanol. Applied Catalysis A: General. 572: 124–133.

[21] Feng, H., Zhang, M. y Yu, L.E. 2012. General Hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of metal-ions doped TiO_2. Applied Catalysis A: General. 413–414: 238–244.

[22] Qiao, B., Wang, A., Yang, X., Allard, L.F., Jiang, Z., Cui, Y., et al. 2011. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt1/FeO_x. Nature Chemistry. 3: 634–641.

[23] Cho, H.R. y Regalbuto, J.R. 2015. The rational synthesis of Pt-Pd bimetallic catalysts by electrostatic adsorption. Catalysis Today. 246: 143–153.

[24] Regalbuto, J.R. 2006. A scientific method to prepare supported metal catalysts. Surface and Nanomolecular Catalysis. 6: 161–193.

[25] Regalbuto, J.R. 2006. Strong Electrostatic Adsorption of Metals onto Catalyst Supports. in: Catal. Prep. Sci. Eng., CRC Press, pp. 297–318.

[26] Feltes, T.E., Espinosa-Alonso, L., Smit, E. de, D'Souza, L., Meyer, R.J., Weckhuysen, B.M., et al. 2010. Selective adsorption of manganese onto cobalt for optimized Mn/Co/TiO_2 Fischer-Tropsch catalysts. Journal of Catalysis. 270(1): 95–102.

[27] Brunelle, J.P. 1978. Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides. Pure and Applied Chemistry. 50(9–10): 1211–1229.

[28] Hill Jr., C.G. y Root, T.W. 2014. Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design. 2da. Edición. Wiley, New Jersey, USA.

[29] Korotkikh, O. y Farrauto, R. 2000. Selective catalytic oxidation of CO in H_2: fuel cell applications. Catalysis Today. 62: 249–254.

[30] Huang, S., Hara, K. y Fukuoka, A. 2009. Green catalysis for selective CO oxidation in hydrogen for fuel cell. Energy & Environmental Science. 2: 1060–1068.

[31] Ghenciu, A.F. 2002. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. Current Opinion in Solid State and Materials Science. 6: 389–399.

[32] Epling, W.S., Cheekatamarla, P.K. y Lane, A.M. 2003. Reaction and surface characterization studies of titania-supported Co, Pt and Co/Pt catalysts for the selective oxidation of CO in H_2-containing streams. Chemical Engineering Journal. 93: 61–68.

[33] Qiao, B., Wang, A., Li, L., Lin, Q., Wei, H., Liu, J., et al. 2014. Ferric Oxide Supported Pt Subnano Clusters for Preferential Oxidation of CO in H_2-rich Gas at Room Temperature

Ferric Oxide Supported Pt Subnano Clusters for Preferential Oxidation of CO in H_2-rich Gas at Room Temperature. ACS Catalysis. 4(7): 2113–2117.

[34] Park, E.D., Lee, D. y Lee, H.C. 2009. Recent progress in selective CO removal in a H_2-rich stream. Catalysis Today. 139: 280–290.

[35] Kim, Y.H., Park, E.D., Lee, H.C., Lee, D., Lee, K.H. 2009. Preferential CO oxidation over supported noble metal catalysts. Catalysis Today. 146: 253–259.

[36] Águila, G., Gracia, F. y Araya, P. 2008. CuO and CeO_2 catalysts supported on Al_2O_3, ZrO_2, and SiO_2 in the oxidation of CO at low temperature. Applied Catalysis A: General. 34(1-2): 16–24.

[37] Mariño, F., Descorme, C. y Duprez, D. 2005. Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX). Applied Catalysis B: Environmental. 58(3–4): 175–183.

[38] Woods, M.P., Gawade, P., Tan, B. y Ozkan, U.S. 2010. Preferential oxidation of carbon monoxide on Co/CeO_2 nanoparticles. Applied Catalysis B: Environmental. 97: 28–35.

[39] Astudillo, J., Águila, G., Díaz, F., Guerrero, S. y Araya, P. 2010. Study of CuO–CeO_2 catalysts supported on SiO2 on the low-temperature oxidation of CO. Applied Catalysis A: General. 381: 169–176.

[40] Teng, Y., Sakurai, H., Ueda, A. y Kobayashi, T. 1999. Oxidative removal of CO contained in hydrogen by using metal oxide catalysts. International Energy Hydrogen. 24: 355–358.

[41] Schmal, M., Scheunemann, R., Ribeiro, N.F.P., Bengoa, J.F. y Marchetti, S.G. 2011. Synthesis and characterization of Pt/Fe-Zr catalysts for the CO selective oxidation. Applied Catalysis A: General. 392(1–2): 1–10.

[42] Luengnaruemitchai, A., Srihamat, K., Pojanavaraphan, C. y Wanchanthuek, R. 2015. Activity of Au/Fe_2O_3–TiO_2 catalyst for preferential CO oxidation. International Journal of Hydrogen Energy. 40(39): 13443–13455.

[43] Kahlich, M.J., Gasteiger, H.A. y Behm, R.J. 1999. Kinetics of the Selective Low-Temperature Oxidation of CO in H_2-Rich Gas over Au/α-Fe_2O_3. Journal of Catalysis. 182: 430–440.

[44] Zhao, Z., Yung, M.M. y Ozkan, U.S. 2008. Effect of support on the preferential oxidation of CO over cobalt catalysts. Catalysis Communications. 9(6): 1465–1471.

[45] Alexeev, O.S., Chin, S.Y., Engelhard, M.H., Ortiz-Soto, L. y Amiridis, M.D. 2005. Effects of Reduction Temperature and Metal - Support Interactions on the Catalytic Activity of Pt/γ-Al_2O_3 and Pt/TiO_2 for the Oxidation of CO in the Presence and Absence of H_2. Journal of Physical Chemistry B. 109 (49): 23430–23443.

[46] Li, W., Gracia, F.J. y Wolf, E.E. 2003. Selective combinatorial catalysis: Challenges and opportunities: the preferential oxidation of carbon monoxide. Catalysis Today. 81: 437–447.

[47] Lin, J., Wang, X. y Zhang, T. 2016. Recent progress in CO oxidation over Pt-group-metal catalysts at low temperatures. Chinese Journal of Catalysis. 37(11): 1805–1813.

[48] An, K., Alayoglu, S., Musselwhite, N., Plamthottam, S., Melaet, G., Lindeman, A.E., et al. 2013. Enhanced CO oxidation rates at the interface of mesoporous oxides and Pt nanoparticles. Journal of the American Chemical Society. 135(44): 16689–16696.

[49] Bagheri, S., Muhd Julkapli, N. y Bee Abd Hamid, S. 2014. Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis. Scientific World Journal. 14:1–21.

[50] Tanaka, K., Shou, M., He, H. y Shi, X. 2006. Significant enhancement of the oxidation of CO by H_2 and/or H_2O on a $FeO_x/Pt/TiO_2$ catalyst. Catalysis Letters. 110(3–4): 185–190.

[51] Kiss, J., Kukovecz, Á. y Kónya, Z. 2019. Beyond Nanoparticles : The Role of Sub-nanosized Metal Species in Heterogeneous Catalysis. Catalysis Letters. in press.

[52] Guerrero, S., Miller, J.T. y Wolf, E.E. 2007. Activity and selectivity control by niobium for the preferential oxidation of CO on Pt supported catalysts. Applied Catalysis A: General. 328: 27–34.

[53] Liu, X., Korotkikh, O. y Farrauto, R. 2002. Selective catalytic oxidation of CO in H_2: structural study of Fe oxide-promoted Pt/alumina catalyst. Applied Catalysis A: General. 226: 293–303.

[54] Rico-Francés, S., Sepúlveda-Escribano, A. y Ramos-Fernandez, E. V. 2017. $Ti_xCe_{(1-x)}O_2$ as Pt support for the PROX reaction: Effect of the solvothermal synthesis. International Journal of Hydrogen Energy. 42: 29262–29273.

[55] Potemkin, D.I., Filatov, E.Y., Zadesenets, A. V. y Sobyanin, V.A. 2017. CO preferential oxidation on $Pt_{0.5}Co_{0.5}$ and Pt-CoO_x model catalysts: Catalytic performance and operando XRD studies. Catalysis Communications. 100: 232–236.

[56] Nguyen, L., Zhang, S., Yoon, J. y Tao, F. 2015. Preferential Oxidation of CO in H_2 on Pure Co_3O_{4-x} and Pt/Co_3O_{4-x}. ChemCatChem. 7: 2346–2353.

[57] Ding, Z., Yang, H., Liu, J., Dai, W., Chen, X., Wang, X., et al. 2011. Promoted CO oxidation activity in the presence and absence of hydrogen over the TiO_2-supported Pt/Co–B bicomponent catalyst. Applied Catalysis B: Environmental. 101: 326–332.

[58] Tomita, A., Shimizu, K.I., Kato, K., Akita, T. y Tai, Y. 2013. Mechanism of low-temperature CO oxidation on Pt/Fe-containing alumina catalysts pretreated with water. Journal of Physical Chemistry C. 117(3): 1268–1277.

[59] Zhu, X., Cho, H., Pasupong, M. y Regalbuto, J.R. 2013. Charge-Enhanced Dry Impregnation: A Simple Way to Improve the Preparation of Supported Metal Catalysts. ACS Catalysis. 3: 625–630.

[60] Panagiotou, G.D., Petsi, T., Bourikas, K. y Kordulis, C., Lycourghiotis, A. 2009. The interfacial chemistry of the impregnation step involved in the preparation of tungsten(VI) supported titania catalysts. Journal of Catalysis. 262(2): 266–279.

[61] Kissa, E. 1999. Dispersions: Characterization, Testing, and Measurement. Taylor & Francis.

[62] Kosmulski, M. 2009. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature. Advances in Colloid and Interface Science. 152(1–2): 14–25.

[63] Spieker, W.A. y Regalbuto, J.R. 2001. A fundamental model of platinum impregnation onto alumina. Chemical Engineering Science. 56(11): 3491–3504.

[64] Park, J. y Regalbuto, J.R. 1995. A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. Journal of Colloid and Interface Science. 175: 239–252.

[65] Samad, J.E., Keels, J. y Regalbuto, J.R. 2016. A Comparison of Pt(II) and Pt(IV) Chloride Precursors for Strong Electrostatic Adsorption Synthesis of Pt/Alumina and Pt/Carbon Catalysts. Catalysis Letters. 146(1): 157–162.

[66] Panagiotou, G.D., Petsi, T., Bourikas, K., Kalampounias, A.G., Boghosian, S., Kordulis, C., et al. 2010. Interfacial impregnation chemistry in the synthesis of molybdenum catalysts supported on Titania. Journal of Physical Chemistry C. 114(27): 11868–11879.

[67] Jiao, L. y Regalbuto, J.R. 2008. The synthesis of highly dispersed noble and base metals on silica via strong electrostatic adsorption: II. Mesoporous silica SBA-15. Journal of Catalysis. 260(2): 342–350.

[68] Cho, H. 2013. The Rational Synthesis of Supported Noble Single Or Bimetallic Catalysts by Electrostatic Adsorption, University of South Carolina, 2013.

[69] Nobile, A. y Davis, M.W. 1989. Importance of the anatase-rutile phase transition and titania grain enlargement in the strong metal-support interaction phenomenon in Fe/TiO_2 catalysts. Journal of Catalysis. 116(2): 383–398.

[70] Hanaor, D.A.H. y Sorrell, C.C. 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation. Journal of Materials Science. 46(4): 855–874.

[71] Shimura, K., Miyazawa, T., Hanaoka, T. e Hirata, S. 2013. Fischer–Tropsch synthesis over TiO_2 supported cobalt catalyst: Effect of TiO_2 crystal phase and metal ion loading. Applied Catalysis A General. s 460–461(11): 8–14.

[72] Petsi, T., Panagiotou, G.D., Garoufalis, C.S., Kordulis, C., Stathi, P., Deligiannakis, Y., et al. 2009. Interfacial impregnation chemistry in the synthesis of cobalt catalysts supported on titania. Chemistry - A European Journal. 15(47): 13090–13104.

[73] Eschemann, T.O., Bitter, J.H. y de Jong, K.P. 2014. Effects of loading and synthesis method of titania-supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. Catalysis Today. 228: 89–95.

[74] Fogler, H.S. 2001. Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. 3ra. ed. Prentice-Hall, Pearson Educación, México.

[75] Lambert, S., Job, N., Souza, L.D., Pereira, M.F.R., Pirard, R., Heinrichs, B., et al. 2009. Synthesis of very highly dispersed platinum catalysts supported on carbon xerogels by the strong electrostatic adsorption method. Journal of Catalysis. 261(1): 23–33.

[76] Gracia, F.J., Bollmann, L., Wolf, E.E., Miller, J.T. y Kropf, A.J. 2003. In situ FTIR, EXAFS, and activity studies of the effect of crystallite size on silica-supported Pt oxidation catalysts. Journal of Catalysis. 220(2): 382–391.

[77] Raj, K.J.A. y Viswanathan, B. 2009. Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile. Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry. 48(10): 1378–1382.

[78] Yang, W., Hyeon, M., Ham, S. 2007. Effect of calcination temperature on the low-temperature oxidation of CO over CoOx/TiO2 catalysts. Catalysis Today. 123 94–103.

[79] Maatman, R. 1959. How to Make a More Effective Platinum-Alumina Catalyst. Industrial & Engineering Chemistry. 51(8): 913–914.

[80] Huang, H., Leung, D.Y. e Ye, D. 2011. Effect of reduction treatment on structural properties of TiO_2 supported Pt nanoparticles and their catalytic activity for formaldehyde oxidation. Journal of Materials Chemistry. 21: 9647–9652.

[81] Radivojevic, D., Seshan, K. y Lefferts, L. 2006. Preparation of well-dispersed Pt/SiO_2 catalysts using low-temperature treatments. Applied Catalysis A: General. 301: 51–58.

[82] Qin, H., Qian, X., Meng, T., Lin, Y. y Ma, Z. 2015. $Pt/MO_x/SiO_2$, $Pt/MO_x/TiO_2$, and $Pt/MO_x/Al_2O_3$ Catalysts for CO Oxidation. Catalysts. 5: 606–633.

[83] Particle Metrix GmbH 2014. Stabino Operation Manual. Alemania.

[84] Chorkendorff, I. y Niemantsverdriet, J.W. 2003. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Alemania.

[85] Venezia, A.M. 2003. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization. Catalysis Today. 77(4): 359–370.

[86] Hattori, H. 1995. Heterogeneous Basic Catalysis. Chemical Reviews. 95 (3): 537–558.

[87] Niemantsverdriet, J.W. 2007. Spectroscopy in catalysis: an introduction. Weinheim : Wiley-VCH, Chicago.

[88] Zhou, Y., Doronkin, D.E., Chen, M., Wei, S. y Grunwaldt, J. 2016. Interplay of Pt and Crystal Facets of TiO_2: CO Oxidation Activity and Operando XAS/ DRIFTS Studies. ACS Catalysis. 6: 7799–7809.

[89] Sirijaruphan, A., Goodwin, J.G. y Rice, R.W. 2004. Investigation of the initial rapid deactivation of platinum catalysts during the selective oxidation of carbon monoxide. Journal of Catalysis. 221: 288–293.

[90] Punyawudho, K., Blom, D.A., Van Zee, J.W. y Monnier, J.R. 2010. Comparison of different methods for determination of Pt surface site concentrations for supported Pt electrocatalysts. Electrochimica Acta. 55(19): 5349–5356.

[91] Samad, J.E., Blanchard, J., Sayag, C., Louis, C. y Regalbuto, J.R. 2016. The controlled synthesis of metal-acid bifunctional catalysts: The effect of metal:acid ratio and metal-acid proximity in Pt silica-alumina catalysts for n-heptane isomerization. Journal of Catalysis. 342: 203–212.

[92] Isaias, A., Aragao, B., Ro, I., Liu, Y., Huber, G.W., Zanchet, D., et al. 2017. Catalysts synthesized by selective deposition of Fe onto Pt for the water-gas shift reaction. Applied Catalysis B, Environmental. 222: 182–190.

[93] Su, D. 2017. Advanced electron microscopy characterization of nanomaterials for catalysis. Green Energy & Environment. 2: 70–83.

[94] Mears, D.E. 1971. Tests for Transport limitations in Experimental Catalytic Reactors. Industrial & Engineering Chemistry Process Design Developments. 10(4): 541–547.

[95] Madon, R.J. y Boudart, M. 1982. Experimental Criterion for the Absence of Artifacts in the Measurement of Rates of Heterogeneous Catalytic Reactions. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. 21: 438–447.

[96] Koros, R.M. y Nowak, E.J. 1967. A diagnostic test of the kinetic regime in a packed bed reactor. Chemical Engineering Science. 22: 470.

[97] Souza, L.D. y Regalbuto, J.R. 2010. Strong electrostatic adsorption for the preparation of Pt/Co/C and Pd/Co/C bimetallic electrocatalysts. Studies in Surface Science and Catalysis. 175: 715–718.

[98] Jongsomjit, B., Wongsalee, T. y Praserthdam, P. 2005. Study of cobalt dispersion on titania consisting various rutile: anatase ratios. Materials Chemistry and Physiscs. 92: 572–577.

[99] Kang, M.Y., Yun, H.J., Yu, S., Kim, W., Kim, N.D. e Yi, J. 2013. Effect of TiO_2 crystalline phase on CO oxidation over CuO catalysts supported on TiO_2. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 368–369: 72–77.

[100] Kim, K., Woo, S., Han, J. y Pil, S. 2008. Development of a multi-layered micro-reactor coated with Pt–Co/Al_2O_3 catalyst for preferential oxidation of CO. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 14: 853–859.

[101] Heise, M.S. y Schwarz, J.A. 1985. Preparation of Metal Distributions within Catalyst Supports I. Effect of pH on Catalytic Metal Profiles. Journal of Colloid and Interface Science. 107: 237–243.

[102] An, N., Wu, P., Li, S., Jia, M., Zhang, W. 2013. Catalytic oxidation of formaldehyde over Pt/Fe_2O_3 catalysts prepared by different method. Applied Surface Science. 285P: 805–809.

[103] An, N., Yuan, X., Pan, B., Li, Q., Li, S. y Zhang, W. 2014. Design of a highly active Pt/Al_2O_3 catalyst for low-temperature CO oxidation. RSC Advances. 4: 38250–38257.

[104] Ruppert, A.M. y Paryjczak, T. 2007. Pt/ZrO_2/TiO_2 catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde: Tuning the SMSI effect for optimum performance. Applied Catalysis A: General. 320: 80–90.

[105] Soares, G.P., Orfao, J.J.M. y Pereira, M.F.R. 2010. Pd-Cu and Pt-Cu Catalysts Supported on Carbon Nanotubes for Nitrate Reduction in Water. Industrial & Engineering Chemistry Research. 49: 7183–7192.

[106] Moscu, A., Schuurman, Y. y Meunier, F.C. 2016. Recent progresses on the use of supported bimetallic catalysts for the preferential oxidation of CO (PROX). ACS Catalysis. 28: 237- 267.

[107] Potemkin, D.I., Filatov, E.Y., Zadesenets, A.V., Snytnikov, P.V., Shubin, Y.V. y Sobyanin, V.A. 2012. Preferential CO oxidation over bimetallic Pt-Co catalysts prepared via double complex salt decomposition. Chemical Engineering Journal. 207–208: 683–689.

[108] Nuñez, N.E., Bideberripe, H.P., Mizrahi, M., Ramallo-López, J.M., Casella, M.L. y Siri, G.J. 2016. CO selective oxidation using Co-promoted Pt/gamma-Al_2O_3 catalysts. International Journal of Hydrogen Energy. 41: 19005–19013.

[109] D'Souza, L. y Regalbuto, J.R. 2010. Strong electrostatic adsorption for the preparation of Pt/Co/C and Pd/Co/C bimetallic electrocatalysts. Studies in Surface Science and Catalysis. 175: 715–718.

[110] Kotobuki, M., Watanabe, A., Uchida, H. e Yamashita, H. 2005. Reaction mechanism of preferential oxidation of carbon monoxide on Pt, Fe, and Pt–Fe/mordenite catalysts. Journal of Catalysis. 236: 262–269.

[111] Vannice, M.A. 2005. Kinetics of Catalytic Reactions. New York, USA.

[112] Mehrabadi, B.A.T., Eskandari, S., Khan, U., White, R.D. y Regalbuto, J.R. 2017. A Review

of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts. 1st ed. Elsevier Inc., .

[113] Siani, A., Alexeev, O.S., Captain, B., Lafaye, G., Marécot, P., Adams, R.D., et al. 2008. Synthesis of cluster-derived PtFe/SiO_2 catalysts for the oxidation of CO. Journal of Catalysis. 255: 162–179.

[114] Saravanan, G., Jayasree, K.P., Divya, Y., Pallavi, M. y Nitin, L. 2018. Intermetallics Ordered intermetallic Pt-Fe nano-catalysts for carbon monoxide and benzene oxidation. Intermetallics. 94(1): 179–185.

[115] Sirijaruphan, A., Goodwin, J.G. y Rice, R.W. 2004. Effect of Fe promotion on the surface reaction parameters of Pt/γ-Al_2O_3 for the selective oxidation of CO. Journal of Catalysis. 224: 304–313.

[116] Lin, C.-H., Chao, J.-H., Liu, C., Chang, J. y Wang, F. 2008. Effect of Calcination Temperature on the Structure of a Pt/TiO_2 (B) Nanofiber and Its Photocatalytic Activity in Generating H_2. Langmuir. 24 (17): 9907–9915.

[117] Lin, L.W., Kou, Y., Zou, M. e Yan, Z. 2001. An amorphous approach to the structure of a Pt-Fe/γ-Al_2O_3 catalyst characterized by XAFS. Physical Chemistry Chemical Physics. 3(9): 1789–1794.

[118] Zhang, H., Liu, X., Zhang, N., Zheng, J., Zheng, Y., Li, Y., et al. 2016. Construction of ultrafine and stable PtFe nano-alloy with ultra-low Pt loading for complete removal of CO in PROX at room temperature. Applied Catalysis B: Environmental. 180: 237–245.

[119] Siani, A., Alexeev, O.S., Lafaye, G. y Amiridis, M.D. 2009. The effect of Fe on SiO_2-supported Pt catalysts: Structure, chemisorptive, and catalytic properties. Journal of Catalysis. 266(1): 26–38.

[120] Hu, X., Gao, Y., Wang, W. y Chen, C. 2016. Structural features and catalytic performance in CO preferential oxidation of MWCNT-supported Pt-Fe catalysts. International Journal of Hydrogen Energy. 41(32): 14079–14087.

[121] Siani, A., Captain, B., Alexeev, O.S., Stafyla, E., Hungria, A.B., Midgley, P.A., et al. 2006. Improved CO Oxidation Activity in the Presence and Absence of Hydrogen over Cluster-Derived PtFe/SiO_2 Catalysts. Langmuir. 22: 5160–5167.

[122] Sirijaruphan, A., Goodwin, J.G., Rice, R.W., Wei, D., Butcher, K.R., Roberts, G.W., et al. 2005. Effect of metal foam supports on the selective oxidation of CO on Fe-promoted Pt/gamma-Al_2O_3. Applied Catalysis A: General. 281: 11–18.

[123] López, A., Navascues, N., Mallada, R. e Irusta, S. 2016. Pt-CoO_x nanoparticles supported on ETS-10 for preferential oxidation of CO reaction. Applied Catalysis A, General. 528: 86-92.

[124] Rui, Z., Chen, L., Chen, H. y Ji, H. 2014. Strong Metal-Support Interaction in Pt/TiO_2 Induced by Mild HCHO and NaBH4 Solution Reduction and Its Effect on Catalytic Toluene Combustion. Industrial & Engineering Chemistry Research. 5: 15879–15888.

[125] Martinez, G., Malumbres, A., Lopez, A., Mallada, R. y Hueso, J.L. 2018. Laser-Assisted Production of Carbon-Encapsulated Pt-Co Alloy Nanoparticles for Preferential Oxidation of Carbon Monoxide. Frontiers in Chemistry. 6(487): 1–10.

[126] An, N., Yu, Q., Liu, G., Li, S., Jia, M. y Zhang, W. 2011. Complete oxidation of

formaldehyde at ambient temperature over supported Pt/Fe_2O_3 catalysts prepared by colloid-deposition method. Journal of Hazardous Materials. 186(2–3): 1392–1397.

[127] Zheng, B., Geng, L., Cui, J., Wu, S., Wu, P., Jia, M., et al. 2013. Role of FeO_x support in constructing high performance Pt/FeO_x catalyst for low-temperature CO oxidation. Catalysis Science & Technology.

[128] Shutilov, A.A., Zenkovets, G.A., Oleinik, A.A., Pakharukov, I.Y. y Prosvirin, I.P. 2015. Effect of Iron Oxide Additives on the Physicochemical and Catalytic Properties of the Supported Pt/TiO_2 Catalysts. Kinetics and Catalysis. 56(6): 810–817.

[129] Liu, F., He, H., Zhang, C., Feng, Z., Zheng, L., Xie, Y., et al. 2010. Selective catalytic reduction of NO with NH_3 over iron titanate catalyst: Catalytic performance and characterization. Applied Catalysis B: Environmental. 96: 408–420.

[130] Zhu, H., Wu, Z., Su, D., Veith, G.M., Lu, H., Zhang, P., et al. 2015. Constructing Hierarchical Interfaces: TiO_2-Supported PtFe-FeO_x Nanowires for Room Temperature CO Oxidation. Journal of the American Chemical Society. 137(32): 10156–10159.

[131] Xu, H., Ni, K., Li, X., Zhu, S. y Fan, G. 2017. Comparative studies of leached Pt-Fe and Pt-Co catalysts for CO oxidation reactions. Chinese Journal of Catalysis. 38: 1261–1269.

[132] Li, N., Chen, Q., Luo, L., Huang, W. y Luo, M. 2013. Kinetic study and the effect of particle size on low temperature CO oxidation over Pt/TiO_2 catalysts. Applied Catalysis B: Environmental. 142–143: 523–532.

[133] Huang, S., Hara, K., Okubo, Y., Yanagi, M. y Nambu, H. 2009. Preferential oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over platinum catalysts supported on different-pore-sized mesoporous silica. Applied Catalysis A: General. 365: 268–273.

[134] Benvenutti, E. V, Franken, L. y Moro, C.C. 1999. FTIR Study of Hydrogen and Carbon Monoxide Adsorption on Pt/TiO_2, Pt/ZrO_2, and Pt/Al_2O_3. Langmuir. 15: 8140–8146.

[135] Pedrero, C., Waku, T. e Iglesia, E. 2005. Oxidation of CO in H_2–CO mixtures catalyzed by platinum: alkali effects on rates and selectivity. Journal of Catalysis. 233: 242–255.

[136] Gao, H., Xu, W., He, H., Shi, X., Zhang, X. y Tanaka, K. 2008. DRIFTS investigation and DFT calculation of the adsorption of CO on Pt/TiO_2, Pt/CeO_2 and $FeO_x/Pt/CeO_2$. Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 71(4): 1193-1198.

[137] Tanaka, K. y White, J.M. 1983. Infrared Studies of CO Adsorption on Reduced and Oxidized Pt/TiO_2. Journal of Catalysis. 79: 81–94.

[138] Kotobuki, M., Shido, T., Tada, M., Uchida, H., Yamashita, H. e Iwasawa, Y. 2005. XAFS characterization of Pt – Fe/zeolite catalysts for preferential oxidation of CO in hydrogen fuel gases. Catalysis Letters. 103 (3–4): 263–269.

[139] de Resende, N.S., Eon, J.-G. y Schmal, M. 1999. Pt – TiO_2 – γ Al_2O_3 Catalyst: I. Dispersion of Platinum on Alumina-Grafted Titanium Oxide. Journal of Catalysis. 183: 6–13.

[140] Furukawa, S., Ehara, K. y Komatsu, T. 2016. Unique Reaction Mechanism of Preferential Oxidation of CO over Intermetallic Pt_3Co Catalysts: Surface-OH-Mediated Formation of Bicarbonate Intermediate. Catalysis Science & Technology. 6: 1642–1650.

[141] Bamwenda, G.R., Tsubota, S., Nakamura, T. y Haruta, M. 1997. The influence of the

preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO_2 for CO oxidation. Catalysis Letters. 44: 83–87.

[142] Aragao, I.B., Ro, I., Liu, Y., Ball, M., Huber, G.W., Zanchet, D., et al. 2018. Catalysts synthesized by selective deposition of Fe onto Pt for the water-gas shift reaction. Applied Catalysis B: Environmental. 222: 182–190.

[143] Setthapun, W., Williams, W.D., Kim, S.M., Feng, H., Elam, J.W., Rabuffetti, F.A., et al. 2010. Genesis and evolution of surface species during Pt atomic layer deposition on oxide supports characterized by in situ XAFS analysis and water-gas shift reaction. Journal of Physical Chemistry C. 114: 9758–9771.

[144] Zhou, Y., King, D.M., Liang, X., Li, J. y Weimer, A.W. 2010. Optimal preparation of Pt/TiO_2 photocatalysts using atomic layer deposition. Applied Catalysis B: Environmental. 101(1-2): 54–60.

[145] Liang, X., Li, J., Yu, M., McMurray, C.N., Falconer, J.L. y Weimer, A.W. 2011. Stabilization of supported metal nanoparticles using an ultrathin porous shell. ACS Catalysis. 1: 1162-1165.

[146] Sairanen, E., Figueiredo, M.C., Karinen, R., Santasalo-Aarnio, A., Jiang, H., Sainio, J., et al. 2014. Atomic layer deposition in the preparation of Bi-metallic, platinum-based catalysts for fuel cell applications. Applied Catalysis B: Environmental. 148–149: 11–21.

[147] Kageyama, S., Sugano, Y., Hamaguchi, Y., Kugai, J., Ohkubo, Y., Seino, S., et al. 2013. Pt/TiO_2 composite nanoparticles synthesized by electron beam irradiation for preferential CO oxidation. Materials Research Bulletin. 48(4): 1347–1351.

[148] Guerrero, S. y Wolf, E.E. 2007. Activity, in-situ IR and EXAFS spectroscopy studies, and Monte Carlo simulation of the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide on Nb-promoted Pt/Al_2O_3 catalysts and Pt-free metal oxides catalysts, University of Notre Dame, 2007.

[149] Mhadeshwar, A.B. y Vlachos, D.G. 2004. Microkinetic modeling for water-promoted CO oxidation, water-gas shift, and preferential oxidation of CO on Pt. Journal of Physical Chemistry B. 108: 15246–15258.

[150] Rankovic, N., Nicolle, A., Berthout, D. y da Costa, P. 2011. Kinetic modeling study of the oxidation of carbon monoxide-hydrogen mixtures over Pt/Al_2O_3 and Rh/Al_2O_3 catalysts. Journal of Physical Chemistry C. 115(41): 20225–20236.

[151] Ro, I., Aragao, I.B., Chada, J.P., Liu, Y., Rivera-dones, K.R., Ball, M.R., et al. 2018. The role of $Pt\text{-}Fe_xO_y$ interfacial sites for CO oxidation. Journal of Catalysis. 358: 19–26.

[152] Neri, G., Arrigo, I. y Corigliano, F. 2014. Selective oxidation of CO in hydrogen atmosphere on Pt – Fe catalysts supported on zeolite P-based materials. Journal of Porous Materials. 21: 623–631.

[153] Atalik, B. y Uner, D. 2006. Structure sensitivity of selective CO oxidation over $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Journal of Catalysis. 241(2): 268–275.

[154] Choi, Y. y Stenger, H.G. 2004. Kinetics, simulation and insights for CO selective oxidation in fuel cell applications. Journal of Power Sources. 129(2): 246–254.

[155] Manasilp, A. y Gulari, E. 2002. Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications. Applied Catalysis B: Environmental. 37: 17–25.

[156] Liu, L., Zhou, F., Wang, L., Qi, X., Shi, F. y Deng, Y. 2010. Low-temperature CO oxidation over supported Pt, Pd catalysts: Particular role of FeO_x support for oxygen supply during reactions. Journal of Catalysis. 274: 1–10.

[157] Wang, C., Li, B., Lin, H. e Yuan, Y. 2012. Carbon nanotube-supported Pt-Co bimetallic catalysts for preferential oxidation of CO in a H_2-rich stream with CO_2 and H_2O vapor. Journal of Power Sources. 202: 200–208.

[158] Komatsu, T. y Tamura, A. 2008. Pt_3Co and PtCu intermetallic compounds: Promising catalysts for preferential oxidation of CO in excess hydrogen. Journal of Catalysis. 258: 306-314.

[159] Oku, M. e Hirokawa, K. 1976. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Co_3O_4, Fe_3O_4, Mn_3O_4 and related Compounds. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 8: 475-481.

[160] Sun, Y., Sun, Q., Jian, F., Liu, J. y Zhang, Z. 2012. Effects of calcination and reduction temperatures on the performance of Co-Pt-ZrO_2/gamma-Al_2O_3 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. Journal of Fuel Chemistry and Technology. 40(1): 54–58.

[161] Li, H., Yu, X., Tu, S., Yan, J. y Wang, Z. 2010. Catalytic performance and characterization of Al_2O_3-supported Pt – Co catalyst coatings for preferential CO oxidation in a micro-reactor. Applied Catalysis A: General. 387: 215–223.

[162] Xu, H., Fu, Q., Guo, X. y Bao, X. 2012. Architecture of Pt-Co Bimetallic Catalysts for Catalytic CO Oxidation. ChemCatChem. 116023: 1645–1652.

[163] Zsoldos, Z., Tamas, H. y Guczi, L. 1991. Structure and Catalytic Activity of Alumina-Supported Pt-Co Bimetallic Catalysts. 1. Characterization by X-ray Photoelectron Spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry. 95(2): 798–801.

[164] Zsoldos, Z. y Guczi, L. 1992. Structure and Catalytic Activity of Alumina Supported Platinum-Cobalt Bimetallic Catalysts. 3. Effect of Treatment on the Interface Layer. The Journal of Physical Chemistry. 96(23): 9393–9400.

[165] Takanabe, K., Nagaoka, K., Nariai, K. y Aika, K.I. 2005. Influence of reduction temperature on the catalytic behavior of Co/TiO_2 catalysts for CH_4/CO_2 reforming and its relation with titania bulk crystal structure. Journal of Catalysis. 230(1): 75–85.

[166] Wang, C., Zhang, L. y Liu, Y. 2013. Aluminumphosphate molecular sieves supported Pt-Co catalysts for the preferential oxidation of CO in H_2-rich gases. Applied Catalysis B: Environmental. 136–137: 48–55.

[167] Jermwongratanachai, T., Jacobs, G., Ma, W., Shafer, W.D., Kumaran, M., Gao, P., et al. 2013. Fischer–Tropsch synthesis: Comparisons between Pt and Ag promoted Co/Al_2O_3 catalysts for reducibility, local atomic structure, catalytic activity, and oxidation–reduction (OR) cycles. Applied Catalysis A: General. 464–465: 165–180.

[168] Lin, X., Lin, L., Huang, K., Chen, X., Dai, W. y Fu, X. 2015. CO methanation promoted by UV irradiation over Ni/TiO_2. Applied Catalysis B: Environmental. 168–169: 416–422.

[169] Castro, A.J.R., Soares, J.M., Filho, J.M., Oliveira, A.C., Campos, A. y Milet, E.R.C. 2013. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with CO_2 for styrene production over porous iron-based catalysts. Fuel. 108: 740–748.

[170] Liu, F., Asakura, K., He, H., Liu, Y., Shan, W., Shi, X., et al. 2011. Influence of calcination temperature on iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3. Catalysis Today. 164: 520–527.

[171] Liu, R., Xu, Y., Qiao, Y., Li, Z. y Ma, X. 2015. Factors influencing the Fischer–Tropsch synthesis performance of iron-based catalyst: Iron oxide dispersion, distribution and reducibility. Fuel Processing Technology. 139: 25–32.

[172] Mergler, Y.J., van Aalst, A., van Delft, J. y Nieuwenhuys, B.E. 1996. Promoted Pt Catalysts for Automotive Pollution Control: Characterization of Pt/SiO_2, $Pt/CoO_x/SiO_2$, and $Pt/MnO_x/SiO_2$ Catalysts. Journal of Catalysis. 318(189): 310–318.

[173] Yu, X., Yu, W., Li, H., Tu, S.T. y Han, Y.F. 2013. Preparation, characterization and application of K-PtCo/Al_2O_3 catalyst coatings for preferential CO oxidation. Applied Catalysis B: Environmental. 140–141: 588–597.

[174] Özyönüm, G.N., Akin, A.N. e Yildirim, R. 2007. Kinetic study of selective CO oxidation over Pt-Co-Ce/Al_2O_3 catalyst in hydrogen-rich streams. Turkish Journal of Chemistry. 31(5): 445–453.

[175] Guerrero, S. y Wolf, E.E. 2011. Kinetic Monte Carlo simulation of the preferential oxidation of CO using normally distributed rate probabilities. Chemical Engineering Science. 66(20): 4477–4487.

ANEXOS

ANEXO A: Cálculo de la Energía de Activación y del factor pre-exponencial

Los valores de energía de activación aparente (E_{ap}) se determinaron a partir de los ensayos catalíticos realizados en condiciones diferenciales de reacción PROX. En la Figura A.1 se muestran los gráficos tipo-Arrhenius de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ preparados a diferentes pHs, que fueron calcinados a 200 °C y reducidos en H_2 a 100 °C.

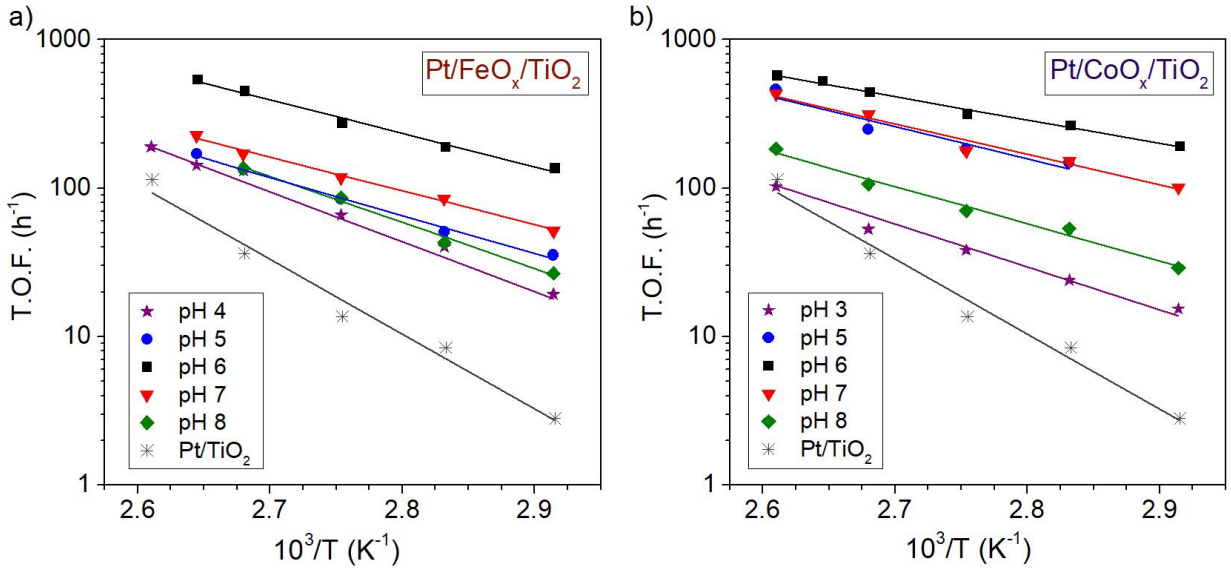

Figura A.1. Gráficos de Arrhenius obtenidos con los catalizadores a) $Pt/FeO_x/TiO_2$ y b) $Pt/CoO_x/TiO_2$, sintetizados a pHs entre 3.0-8.0, calcinados a 200 °C y reducidos a 100 °C.

En la Figura A.1, se observa una línea de tendencia exponencial de la velocidad de reacción (TOF) en función de la temperatura, que puede ajustarse a la ecuación de Arrhenius (Ecuación A.1), que se muestra a continuación:

$$k = k_o \cdot e^{-\frac{E_{ap}}{RT}} \qquad (A.1)$$

Donde:

k corresponde a la velocidad de reacción a una temperatura específica (T, expresada en K), k_o representa el factor pre-exponencial, E_{ap} la energía de activación aparente y R la constante universal de los gases ideales.

La ecuación A.1 puede expresarse en forma de una ecuación lineal $y = mx + b$, como se muestra en la ecuación A.2.

$$\ln k = -\frac{E_{ap}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln k_o \qquad (A.2)$$

De este modo, es posible obtener los valores de E_{ap} y k_o a través de la pendiente y de la intersección con el eje de las ordenadas, correspondientes a las líneas de tendencia ln (TOF) vs. $\frac{1}{T}$ representadas en la Figura A.1.

Las ecuaciones de las rectas de los gráficos de Arrhenius, el coeficiente de determinación (R^2) y los valores de E_{ap} y k_o obtenidos con los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ en la reacción PROX se resumen en la Tabla A.1.

Tabla A.1. Coeficientes y ecuaciones obtenidas a partir de los gráficos de Arrhenius de los catalizadores $Pt/MO_x/TiO_2$ utilizados en la reacción PROX.

Catalizador	**Ecuación**	**R^2**	**E_{ap} (KJ/mol)**	**k_o (h^{-1})**
Pt/TiO_2	y = -11.606·x + 34.840	0.9808	96.5	1.35×10^{15}
$Pt/FeO_x/TiO_2$ pH (4)	y = -7.758·x + 25.793	0.9906	64.5	1.59×10^{11}
$Pt/FeO_x/TiO_2$ pH (5)	y = - 5.9136·x + 20.901	0.9941	49.2	1.19×10^{9}
$Pt/FeO_x/TiO_2$ pH (6)	y = -5.1936·x + 11.808	0.9904	43.2	1.34×10^{5}
$Pt/FeO_x/TiO_2$ pH (7)	y = - 5.2394·x + 19.229	0.9936	43.6	2.24×10^{8}
$Pt/FeO_x/TiO_2$ pH (8)	y = -5.1496·x + 24.072	0.9927	59.4	2.85×10^{10}
$Pt/CoO_x/TiO_2$ pH (3)	y = -6.6207·x + 21.927	0.9800	55.1	3.33×10^{9}
$Pt/CoO_x/TiO_2$ pH (5)	y = -4.9892·x + 19.031	0.9264	41.5	1.84×10^{8}
$Pt/CoO_x/TiO_2$ pH (6)	y = -3.6453·x + 15.869	0.9911	30.3	7.80×10^{6}
$Pt/CoO_x/TiO_2$ pH (7)	y = -4.7502·x + 18.563	0.9264	39.5	1.18×10^{8}
$Pt/CoO_x/TiO_2$ pH (8)	y = -5.7617·x + 20.320	0.9861	47.9	6.68×10^{8}

ANEXO B: Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX

En las Figuras B.1 y B.2 se muestran los espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX con los catalizadores Pt/TiO_2 calcinados a 200 y 300 °C, respectivamente.

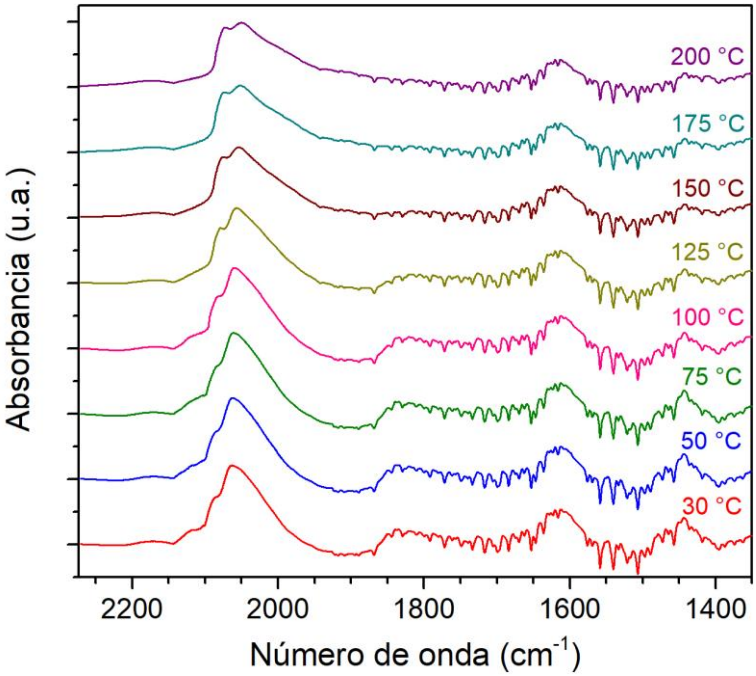

Figura B.1. Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador Pt/TiO_2 sintetizado a pH 3.0, calcinado a 200 °C y reducido a 100 °C.

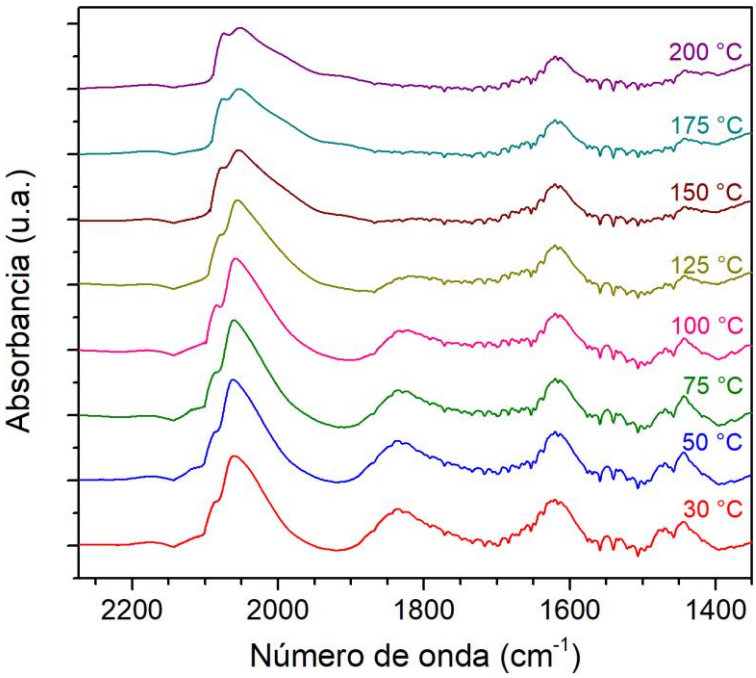

Figura B.2. Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador Pt/TiO_2 sintetizado a pH 3.0, calcinado a 300 °C y reducido a 100 °C.

En las Figuras B.3 y B.4 se muestran los espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX con los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a pH 4.0 y calcinados a 200 y 300 °C, respectivamente.

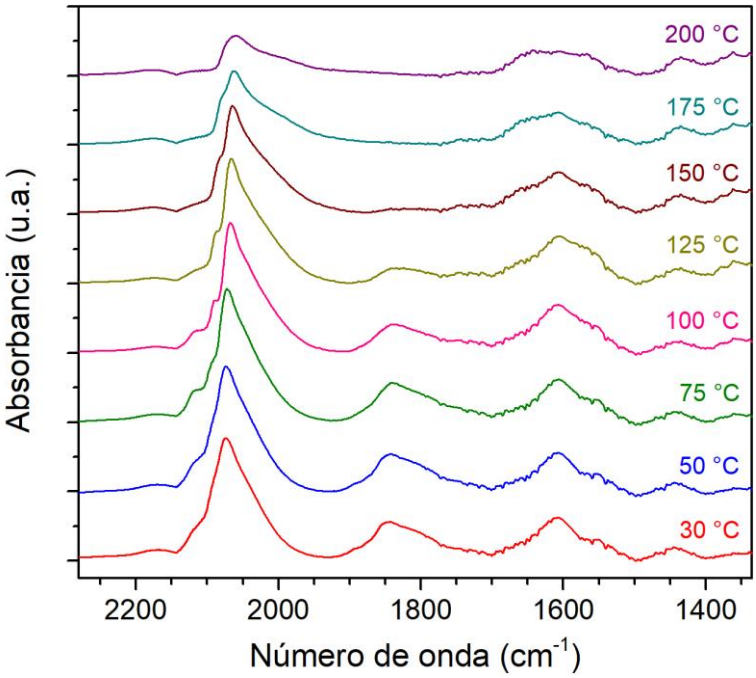

Figura B.3. Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 4.0, calcinado a 200 °C y reducido a 100 °C.

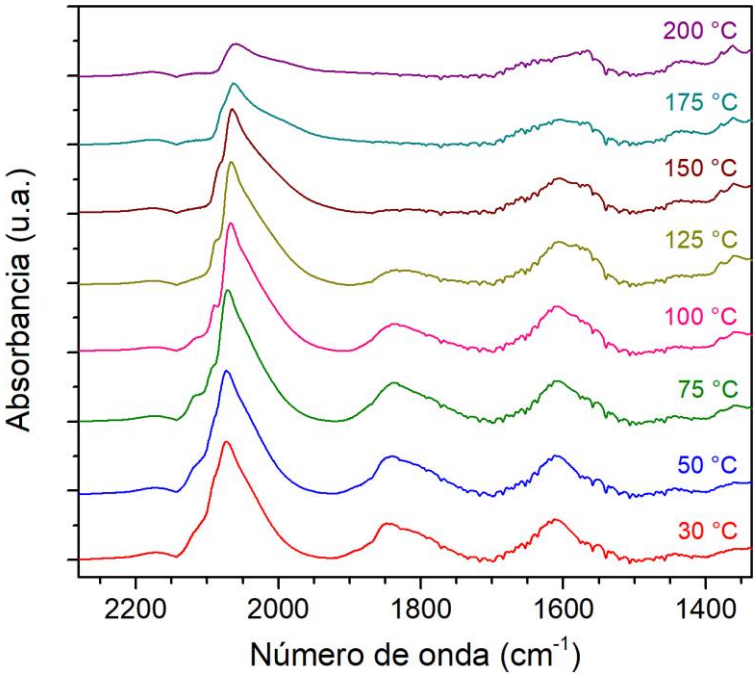

Figura B.4. Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 4.0, calcinado a 300 °C y reducido a 100 °C.

En las Figuras B.5 y B.6 se muestran los espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX con los catalizadores $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizados a pH 6.0 y calcinados a 200 y 300 °C, respectivamente.

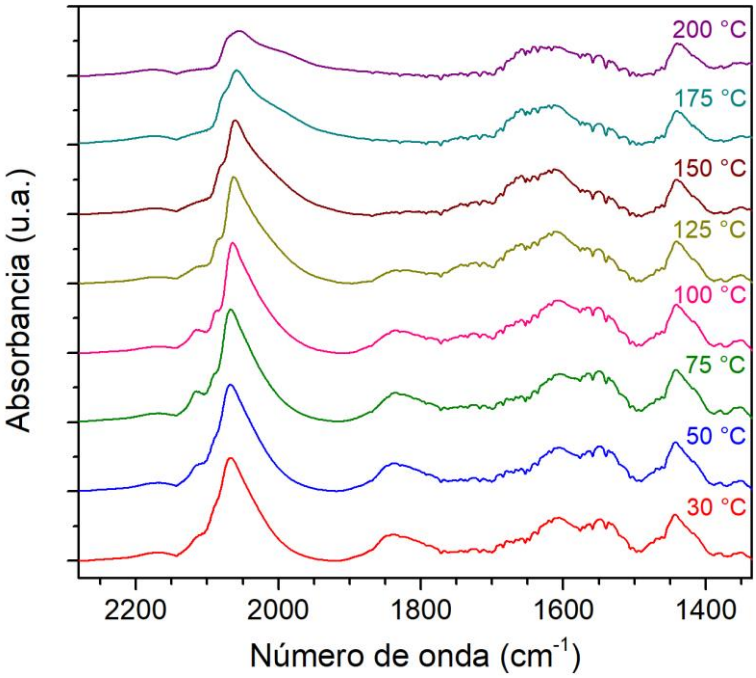

Figura B.5. Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 6.0, calcinado a 200 °C y reducido a 100 °C.

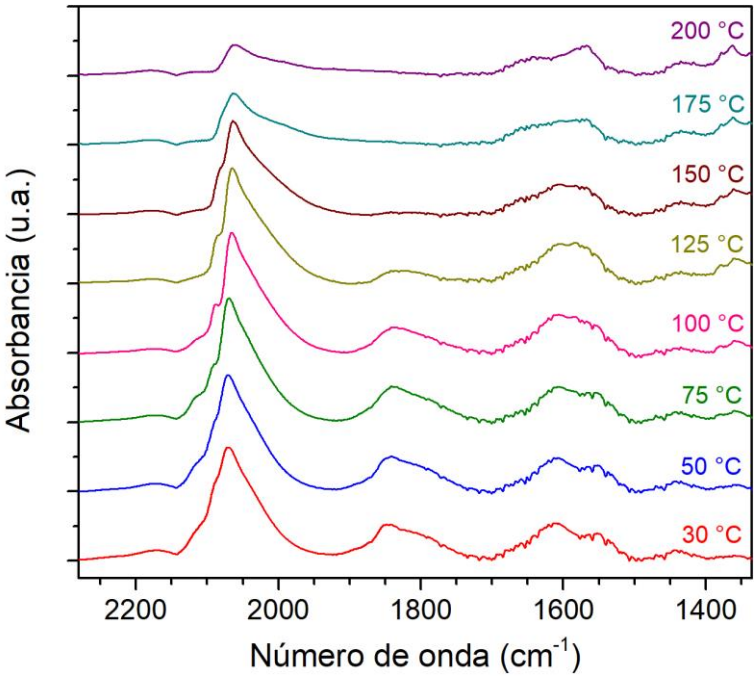

Figura B.6. Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador $Pt/FeO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 6.0, calcinado a 300 °C y reducido a 100 °C.

En las Figuras B.7 y B.8 se muestran los espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX con los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a pH 3.0 y calcinados a 200 y 300 °C, respectivamente.

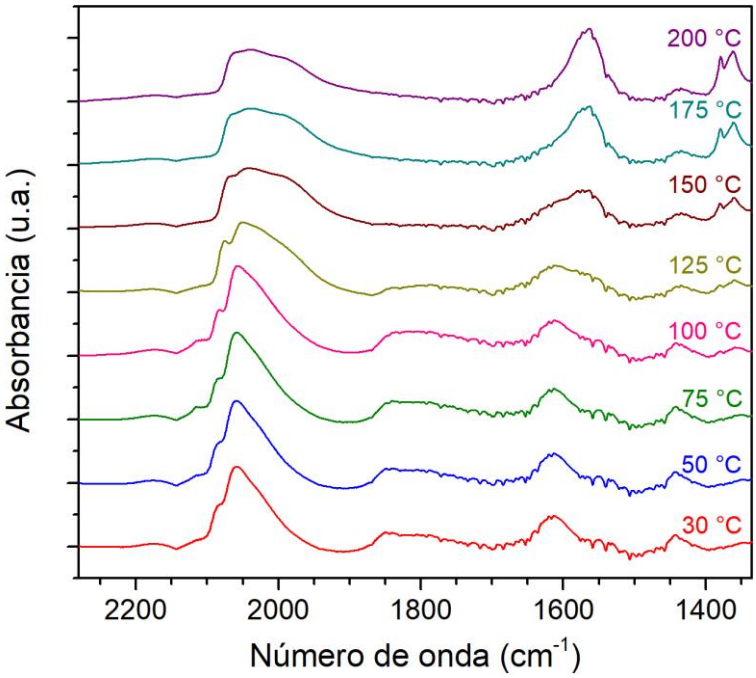

Figura B.7. Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 3.0, calcinado a 200 °C y reducido a 100 °C.

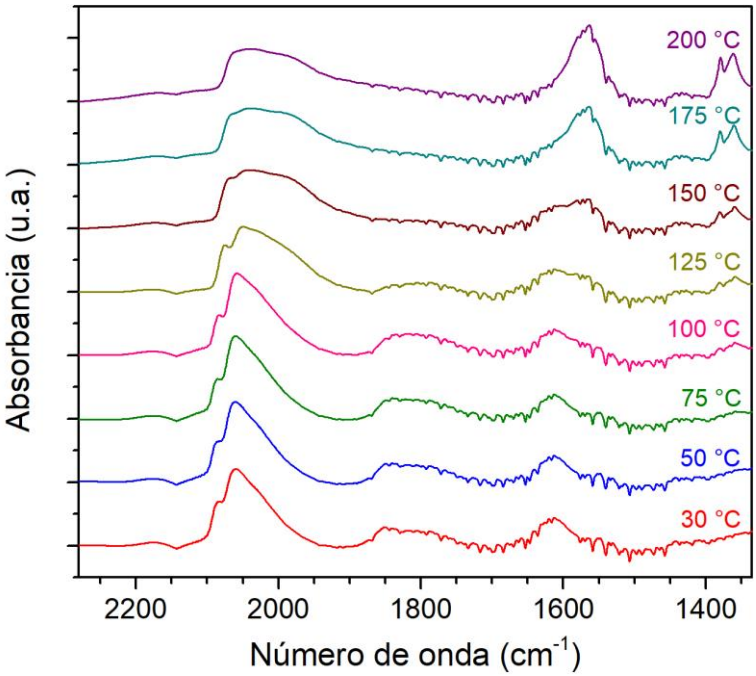

Figura B.8. Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 3.0, calcinado a 300 °C y reducido a 100 °C.

En las Figuras B.9 y B.10 se muestran los espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX con los catalizadores $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizados a pH 6.0 y calcinados a 200 y 300 °C, respectivamente.

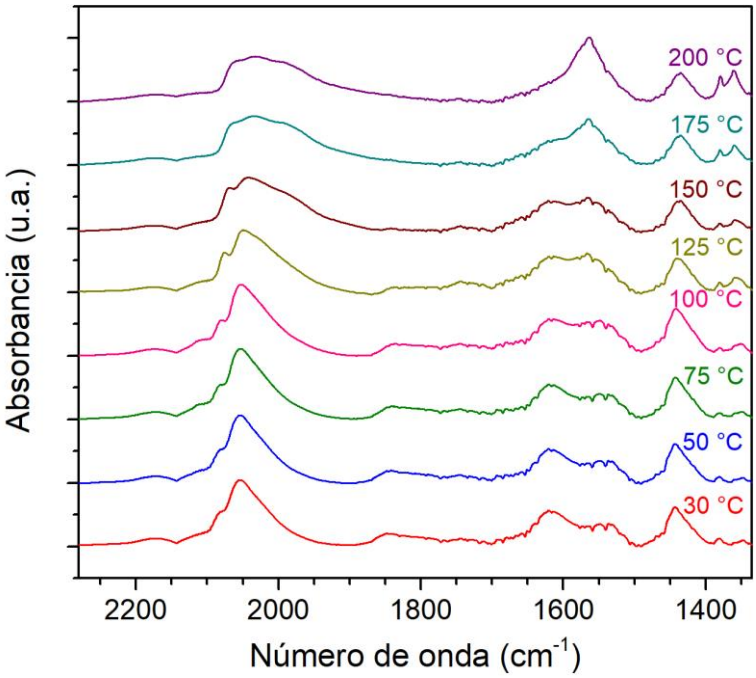

Figura B.9. Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 6.0, calcinado a 200 °C y reducido a 100 °C.

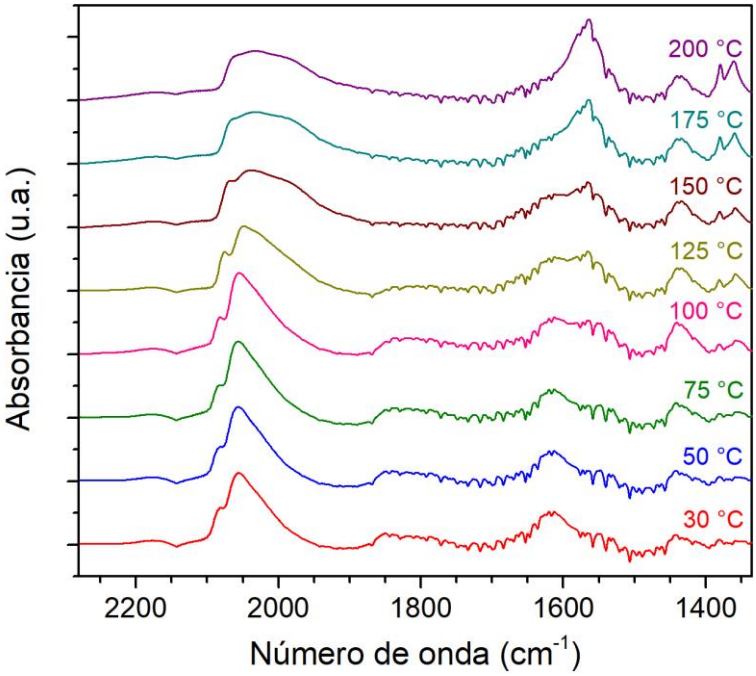

Figura B.10. Espectros DRIFTS *"operando"* en condiciones de reacción PROX entre 30 – 200 °C para el catalizador $Pt/CoO_x/TiO_2$ sintetizado a pH 6.0, calcinado a 300 °C y reducido a 100 °C.

ANEXO C: Actividad catalítica de los soportes FeO_x/TiO_2, CoO_x/TiO_2 y TiO_2.

Las curvas de conversión de CO (X_{CO}) y selectividad hacia CO_2 (S_{CO2}) en función de la temperatura de reacción PROX con los soportes FeO_x/TiO_2, CoO_x/TiO_2 y TiO_2, se muestran en la Figura C.1.

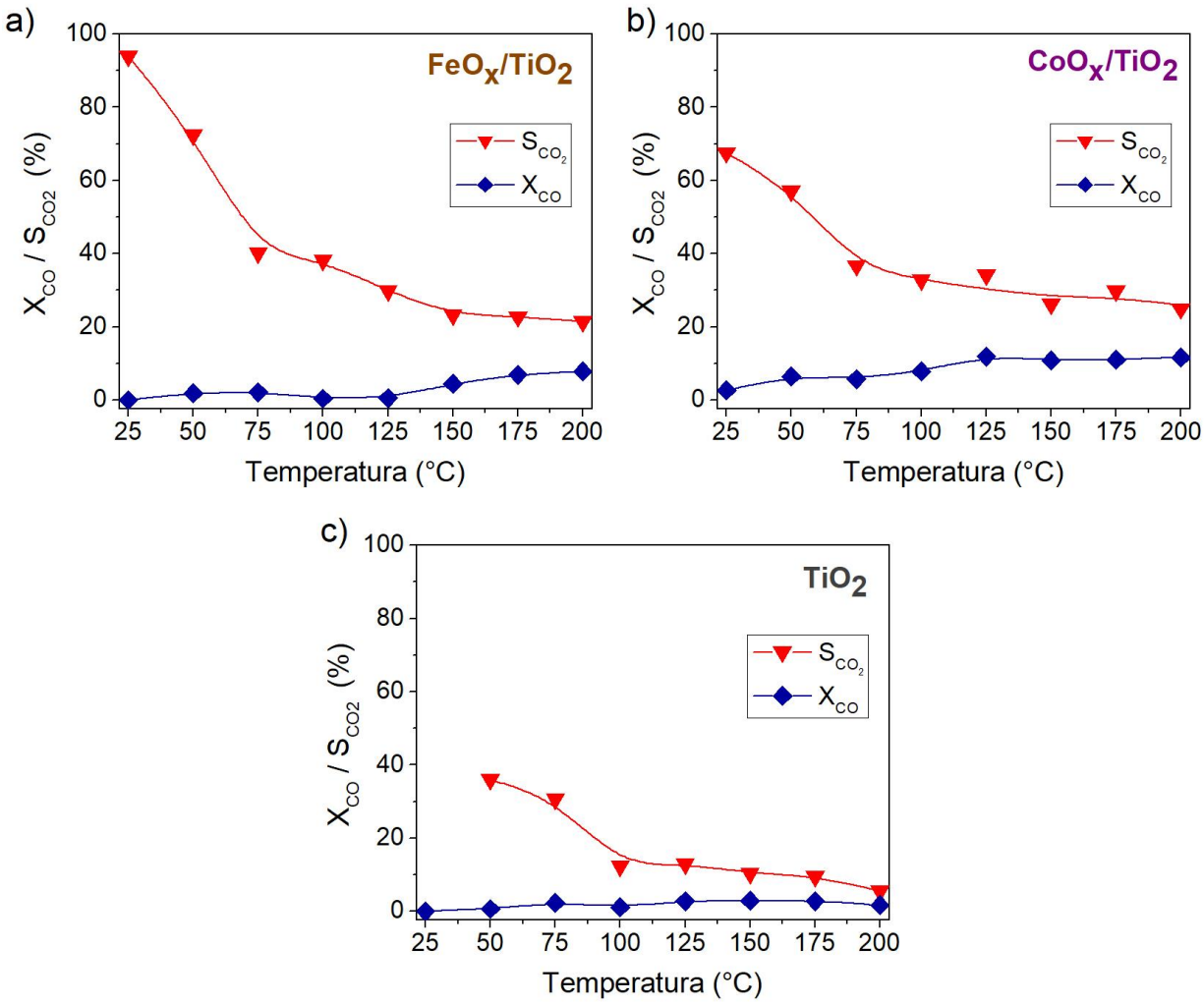

Figura C.1. Conversión de CO y Selectividad hacia CO_2 en función de la temperatura para los soportes a) FeO_x/TiO_2, b) CoO_x/TiO_2 y c) TiO_2 calcinados a 400 °C y reducidos a 100 °C.

ANEXO D: Determinación del consumo de H_2 a partir de los perfiles de TPR

Para medir el consumo de H_2 durante los análisis de TPR, se llevó a cabo una calibración previa, que consistió en alimentar pulsos de volumen conocido de H_2 a la unidad de análisis, para de determinar el área bajo la curva generada por la señal del TCD. En la Figura D.1, se muestra la señal de respuesta del detector luego de alimentar 11 pulsos de 100 µL de H_2 al reactor utilizado en el equipo de TPR.

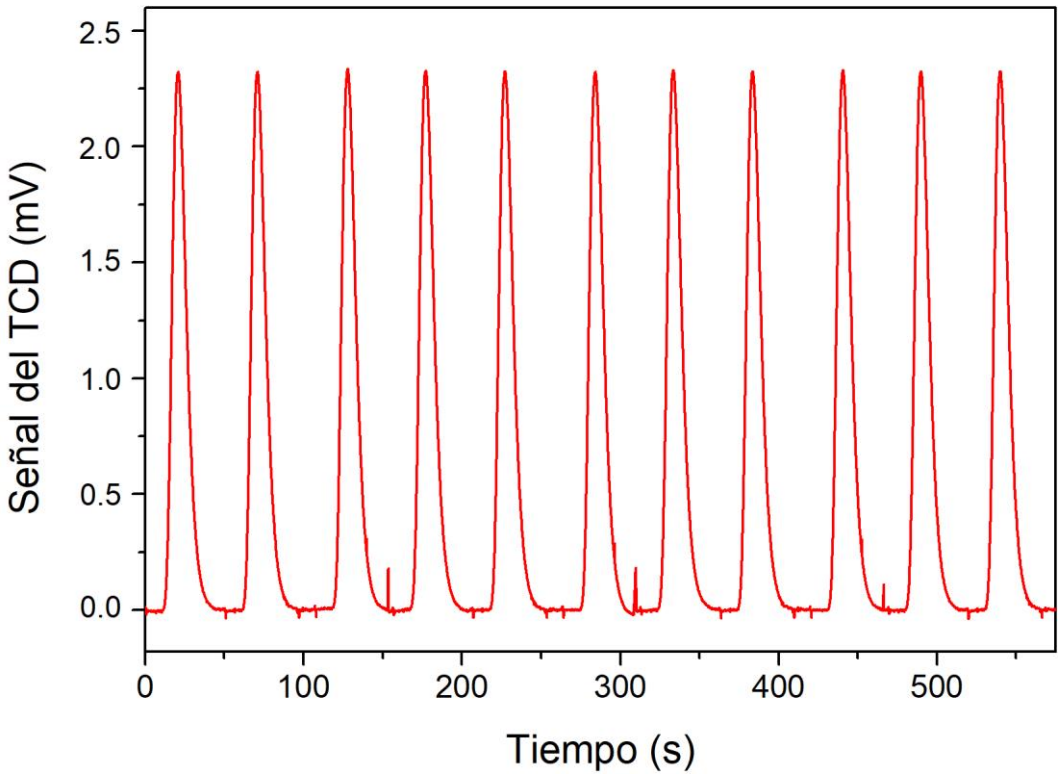

Figura D.1. Señal del TCD luego de alimentar pulsos de 100 µL de H_2 en la unidad de TPR.

Se determinó el área bajo la curva de cada uno de los peaks mediante la integración de los datos experimentales, utilizando del software ORIGIN 9. Esto permitió conocer el valor promedio del área de respuesta de la señal del TCD relacionada con un volumen 100 µL de H_2, cuyo valor fue de 2.5314×10^{-4} u.a.^{2}.

Del mismo modo, se procedió a integrar el área bajo la curva de los perfiles de TPR obtenidos con de los catalizadores Pt/TiO_2 y $Pt/MO_x/TiO_2$. Estos valores se muestran en la Tabla D.1, y permitieron determinar el consumo total de H_2 a través del uso de la relación área/volumen de H_2 (2.5314×10^{-4} u.a.^{2}/ µL de H_2).

Tabla D.1. Área bajo la curva y consumo de H_2 obtenido en los perfiles de TPR de los catalizadores Pt/TiO_2 y $Pt/MO_x/TiO_2$ preparados a diferentes pHs y temperaturas de calcinación.

Catalizador	**Área bajo la curva (u.a.^{2})**	**Consumo de H_2 ($\mu mol_{H_2}/g_{cat}$)**
Pt/TiO_2 (C: 200 °C)	0.0283	239.7
Pt/TiO_2 (C: 300 °C)	0.0301	254.8
$Pt/FeO_x/TiO_2$ (pH 4, C: 200°C)	0.1627	928.8
$Pt/FeO_x/TiO_2$ (pH 4, C: 300°C)	0.1641	962.0
$Pt/FeO_x/TiO_2$ (pH 6, C: 200°C)	0.1698	963.1
$Pt/FeO_x/TiO_2$ (pH 6, C: 300 °C)	0.1711	944.2
$Pt/CoO_x/TiO_2$ (pH 3, C: 200°C)	0.3588	1812.4
$Pt/CoO_x/TiO_2$ (pH 3, C: 300°C)	0.3614	1830.7
$Pt/CoO_x/TiO_2$ (pH 6, C: 200°C)	0.3526	1791.5
$Pt/CoO_x/TiO_2$ (pH 6, C: 300 °C)	0.3419	1804.1

Como se observa en la Tabla D.1, el consumo de H_2 se expresó en términos de µmol H_2/g_{cat}, que fue obtenido mediante el uso de la ecuación D.1.

$$\text{Consumo de } H_2 = \frac{\text{Área bajo la curva}_{TPR}\ [\text{u.a.}^2]}{2.5314\times10^{-4}\ [\text{u.a.}^2/\mu L_{H_2}]} \cdot \frac{P}{R \cdot T}[\mu mol_{H_2}/\mu L_{H_2}] \cdot \frac{1}{m_{cat.}\ [g_{cat}]} \qquad (D.1)$$

Donde:

P: Presión [atm]
R: constante universal de los gases ideales [0,082 L·atm / K-mol]
T: temperatura [K]
m_{cat}: masa de catalizador [g]

Por otra parte, en las Tablas 5.2 y 6.2, los valores del consumo de H_2 en la zona de reducción a baja temperatura fueron expresados en términos de mol H_2/mol de Pt. Para obtener estos resultados se utilizó la ecuación D.2, que se muestra a continuación.

$$\text{Consumo de } H_2[mol_{H_2}/mol_{Pt}] = \frac{\text{Consumo de } H_2\left[\frac{\mu mol_{H_2}}{g_{cat}}\right] \cdot PM_{Pt}\left[\frac{g_{Pt}}{mol_{Pt}}\right]}{\text{Concentración}_{Pt}\left[\frac{g_{Pt}}{g_{cat}}\right] \cdot} \qquad (D.2)$$

Donde:

PM_{Pt}: Peso molecular de Pt [195.084 g_{Pt}/mol_{Pt}]
$\text{Concentración}_{Pt}$: concentración en peso de Pt determinada por FRX [%] (Tablas 5.3 y 6.3).

ANEXO E: Mecanismo de Reacción PROX

Las reacciones elementales del mecanismo propuesto se detallan en la Tabla E.1.

Tabla E.1. Expresiones de velocidad de los eventos microcinéticos: adsorción, desorción y reacción en superficie del mecanismo propuesto para la reacción PROX

Reacción		Velocidad
Adsorción de CO:	$CO + S \xrightarrow{k_1} CO \cdot S$	$r_1 = k_1 P_{CO} \theta_S$
Desorción de CO:	$CO \cdot S \xrightarrow{k_{-1}} CO + S$	$r_{-1} = k_{-1} \theta_{CO \cdot S}$
Adsorción de O_2:	$O_2 + 2S \xrightarrow{k_2} 2\,O \cdot S$	$r_2 = k_2 P_{O_2} \theta_S{}^2$
Desorción de O_2:	$2O \cdot S \xrightarrow{k_{-2}} O_2 + S$	$r_{-2} = k_{-2} \theta_{O \cdot S}{}^2$
Adsorción de H_2:	$H_2 + 2S \xrightarrow{k_3} 2\,H \cdot S$	$r_3 = k_3 P_{H_2} \theta_S{}^2$
Desorción de H_2:	$2H \cdot S \xrightarrow{k_{-3}} H_2 + S$	$r_{-3} = k_{-3} \theta_{H \cdot S}{}^2$
Formación de OH:	$H \cdot S + O \cdot S \xrightarrow{k_4} OH \cdot S + S$	$r_4 = k_4 \theta_{H \cdot S}\, \theta_{O \cdot S}$
Formación de H_2O:	$OH \cdot S + H \cdot S \xrightarrow{k_5} H_2O + 2S$	$r_5 = k_5 \theta_{H \cdot S}\, \theta_{OH \cdot S}$
Reacción PROX:	$CO \cdot S + OH \cdot S \xrightarrow{k_6} CO_2 + H \cdot S + 2S$	$r_6 = k_6 \theta_{CO \cdot S}\, \theta_{OH \cdot S}$

*X · S representa las especies X adsorbidas en un sitio de Pt, P_Y es la presión parcial de los reactantes CO, O_2 o H_2; y, θ_S es la cobertura de la especie X en la superficie catalítica.

En este mecanismo simplificado se consideró que la reacción de oxidación de CO es despreciable en el rango de temperaturas estudiado. Además, no se ha incluido directamente la formación de formiatos durante la reacción PROX; sin embargo, esta etapa está implícita en la reacción del acoplamiento de CO con OH, donde los formiatos pueden ser generados y posteriormente descompuestos para la formación de CO_2.

Con las ecuaciones de las reacciones elementales de la Tabla E.1, se obtuvo el modelo continuo del mecanismo de reacción, considerando como etapas controlantes la reacción de acoplamiento de CO con OH (para el consumo de CO) y la reacción de la formación de OH (para el consumo de H_2).

- **Velocidad de consumo de CO:**

<u>Etapa controlante:</u> reacción de acoplamiento de CO con OH (formación de CO_2)

$$r_{CO} = k_6 \theta_{CO\cdot S}\, \theta_{OH\cdot S} \tag{E.1}$$

- **Velocidad de consumo de H_2:**

<u>Etapa controlante:</u> formación de OH

$$r_{H_2} = k_4 \theta_{H\cdot S}\, \theta_{O\cdot S} \tag{E.2}$$

Para los dos casos, se asume un estado estacionario, de modo que:

$$\frac{d\,\theta_{CO\cdot S}}{dt} = k_1 P_{CO} \theta_S - k_{-1} \theta_{CO\cdot S} - k_6 \theta_{CO\cdot S}\, \theta_{OH\cdot S} = 0 \tag{E.3}$$

$$\frac{d\,\theta_{OH\cdot S}}{dt} = k_4 \theta_{H\cdot S}\, \theta_{O\cdot S} - k_5 \theta_{H\cdot S}\, \theta_{OH\cdot S} - k_6 \theta_{CO\cdot S}\, \theta_{OH\cdot S} = 0 \tag{E.4}$$

$$\frac{d\,\theta_{H\cdot S}}{dt} = k_3 P_{H_2} \theta_S{}^2 - k_{-3} \theta_{H\cdot S}{}^2 - k_4 \theta_{H\cdot S}\, \theta_{O\cdot S} - k_5 \theta_{H\cdot S}\, \theta_{OH\cdot S} - k_6 \theta_{CO\cdot S}\, \theta_{OH\cdot S} = 0 \tag{E.5}$$

$$\frac{d\,\theta_{O\cdot S}}{dt} = k_2 P_{O_2} \theta_S{}^2 - k_{-2} \theta_{O\cdot S}{}^2 - k_4 \theta_{H\cdot S}\, \theta_{O\cdot S} = 0 \tag{E.6}$$

Balance de sitios:

$$1 = \theta_S + \theta_{CO\cdot S} + \theta_{O\cdot S} + \theta_{H\cdot S} + \theta_{OH\cdot S} \tag{E.7}$$

- **Cálculo de los valores de k_i**

Para las constantes de adsorción k_1, k_2 y k_3.

$$k_{ads,i} = \frac{s_{tk_i}}{N_s \sqrt{2\pi M_i k_B T}} \tag{E.8}$$

Donde:

s_{tk_i}: coeficiente de adherencia

N_s: densidad de sitios (1.25 x 10^{19} sitios/m^2)
M_i: masa de la molécula i (kg)
$M_{CO} = 28\times1.66\times10^{-27}$ kg
$M_{O_2} = 32\times1.66\times10^{-27}$ kg
$M_{H_2} = 2\times1.66\times10^{-27}$ kg
k_B: constante de Boltzmann (1.3806485 x 10^{19} J/K)
T: temperatura (K)

Para las constantes de desorción y reacción k_{-1}, k_{-2} y k_{-3}, k_4, k_5 y k_6:

$$k_i = \mathrm{A} \cdot e^{-\frac{\mathrm{E_a}}{\mathrm{RT}}} \tag{E.9}$$

Donde:
A: factor pre-exponencial
E_a: Energía de activación (J/mol)
T: temperatura (K)
R: constante de los gases ideales (8.314 J/K-mol)

En la Tabla E.2 se encuentran tabulados los valores del coeficiente de adherencia, factor pre-exponencial y Energía de activación para cada una de las reacciones elementales.

Tabla E.2. Factores de adherencia, factores pre-exponenciales y energías de activación para el cálculo de las constantes de velocidad para cada reacción elemental

Reacción	**s_{tk_i} o A (s^{-1})**	**E_a (kJ/mol)**	**Referencia**
$CO + S \xrightarrow{k_1} CO \cdot S$	8.4×10^{-1}	0.0	[149]
$CO \cdot S \xrightarrow{k_{-1}} CO + S$	2.5×10^{13}	136.4	[150]
$O_2 + 2S \xrightarrow{k_2} 2\,O \cdot S$	3×10^{-2}	0.0	[149]
$2O \cdot S \xrightarrow{k_{-2}} O_2 + S$	8.4×10^{12}	213	[149]
$H_2 + 2S \xrightarrow{k_3} 2\,H \cdot S$	5.0×10^{-2}	12.18	[150]
$2H \cdot S \xrightarrow{k_{-3}} H_2 + S$	2.1×10^{21}	69.1	[150]
$H \cdot S + O \cdot S \xrightarrow{k_4} OH \cdot S + S$	1.2×10^{21}	11.2	[150]
$OH \cdot S + H \cdot S \xrightarrow{k_5} H_2O + 2S$	1.0×10^{14}	56.5	[175]
$CO \cdot S + OH \cdot S \xrightarrow{k_6} CO_2 + H \cdot S + 2S$	1.25×10^{11}	77.5	[149]

- **Cálculo de los valores de k_i**

Con los valores de r_{CO} y r_{H_2} obtenidos mediante la solución de sistemas no lineales en MATLAB, o bien por las ecuaciones propuestas por Guerrero y Wolf (ecuaciones E.12 y E.13) [148], se puede determinar el valor de conversión de CO o H_2 mediante el uso de las ecuación E.10.

$$\mathrm{r_i} = \frac{\mathrm{X_i} \cdot \dot{n}_{i_o}}{\mathrm{W_{catalizador}}} \qquad \Longrightarrow \qquad \mathrm{X_i} = \frac{r_i * \mathrm{W_{catalizador}}}{\dot{n}_{i_o}} \tag{E.10}$$

Donde:

$\dot{n}_{CO_o}$: flujo molar de CO a la entrada del reactor (mol/s)

$\mathrm{W_{catalizador}}$: masa de catalizador (g)

Además, el valor de la presión parcial P_i puede expresarse de la siguiente manera:

$$P_\mathrm{i} = P_{\mathrm{i_o}}(1 - \mathrm{X_i}) \tag{E.11}$$

Donde

P_i: Presión parcial del reactante i

$P_{\mathrm{i_o}}$: Presión parcial inicial del reactante i, ($P_{\mathrm{CO_o}}$= 0.01, $P_{\mathrm{O2_o}}$= 0.01 y $P_{\mathrm{H2_o}}$= 0.60)

- **Ecuaciones de r_{CO} y r_{H_2} del mecanismo simplificado**

Velocidad global del consumo de CO (r_{CO}):

$$r_{CO} = \frac{2S^2 K_1 k_2 k_6 P_{CO} P_{O_2}}{(k_5 K_3^{\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{1}{2}} + k_6 K_1 P_{CO})\left[1 + K_1 P_{CO} + K_3^{\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{1}{2}} + \frac{2k_2 P_{O_2}}{K_3^{\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{1}{k_4} + \frac{1}{k_5 + \frac{k_6 K_1 P_{CO}}{K_3^{\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}}\right)\right]^2} \tag{E.12}$$

Velocidad global del consumo de H_2 (r_{H_2}):

$$r_{H_2} = \frac{2S^2 k_2 P_{O_2}}{\left[1 + K_1 P_{CO} + K_3^{\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{1}{2}} + \frac{2k_2 P_{O_2}}{K_3^{\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{1}{k_4} + \frac{1}{k_5 + \frac{k_6 K_1 P_{CO}}{K_3^{\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}}\right)\right]^2} \tag{E.13}$$

ANEXO F: Publicaciones y Congresos

Durante esta investigación, se publicó un artículo científico y se presentaron distintas disertaciones en eventos de carácter nacional e internacional, que se detallan a continuación.

- **Publicaciones:**

C. Navas-Cárdenas, N. Benito, E. E. Wolf, F. Gracia. Effect of Pt-MO_x (M = Fe, Co) interaction on the preferential oxidation of CO over Pt/MO_x/TiO_2 catalysts prepared by selective electrostatic Adsorption, Applied Catalysis A, General 576 (2019) 11-19.

C. Navas-Cárdenas, N. Benito, E. E. Wolf, F. Gracia. Preferential CO Oxidation over Pt/FeO_x/TiO_2 catalysts prepared by Selective-Strong Electrostatic Adsorption: Effect of pH of synthesis and calcination temperature. *En preparación.*

- **Congresos:**

C. Navas-Cárdenas, A. Blanco-Leal, M. Romero-Sáez, R. Saravanan, F. Gracia. Estudio de la actividad catalítica de catalizadores de níquel soportado en óxidos de titanio para la metanación de CO_2. Presentación Oral: X Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción. Parral, Chile, 2016.

C. Navas-Cárdenas, E. E. Wolf, N. Benito, F. Gracia. Adsorción electrostática de platino sobre óxidos compuestos para la Oxidación Preferencial de CO. Presentación Oral: XXVI Congresso Ibero-americano de Catálise. Coímbra, Portugal, 2018.

C. Navas-Cárdenas, E. E. Wolf, N. Benito, F. Gracia. Efecto del pH en la adsorción electrostática de Pt sobre óxidos compuestos para la Oxidación Preferencial de CO. Presentación Oral: XI Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción. Linares, Chile, 2018.

A. Taras, C. Navas-Cárdenas, A. Blanco, S. Garroni, G. Mulas, F. Gracia. CO_2 methanation over Ni-olivine catalysts. Póster: XI Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción. Linares, Chile, 2018.

C. Navas-Cárdenas, E. E. Wolf, F. Gracia. Highly active and selective Pt/MO_x/TiO_2 catalysts for the PROX reaction prepared by Electrostatic Adsorption: Effect of pH and calcination temperature. Póster: Catalysis Club of Chicago. Spring Symposium. Naperville, Illinois, USA, 2019.

M. Chamberlain, V. Danghyan, C. Navas-Cardenas, E. E. Wolf. High Surface Area Catalysts Prepared by Combustion Synthesis for Methane Conversion. Póster: CISTAR Anual Meeting. West Lafayette, Indiana, USA, 2019.

C. Navas-Cárdenas, N. Benito, E. E. Wolf, F. Gracia. Preferential CO Oxidation (PROX) over $Pt/MO_x/TiO_2$ catalysts prepared by electrostatic adsorption: Effect of pH during synthesis. Presentación Oral: NAM26 2019 North American Catalysis Society Meeting. Chicago, Illinois, USA, 2019.

- **Pasantías Doctorales:**

Università degli Studi di Sassari, Sassari, Italia. Dipartimento de Chimica e Farmacia. Profesor responsable. Dr. Gabriele Mulas. Período: Febrero – Abril, 2018.

University of Notre Dame, Indiana, Estados Unidos. Department of Chemical and Biomolecular Engineering. Profesor responsable. Dr. Eduardo E. Wolf. Período: Febrero – Julio, 2019.