

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 <i>(CO Preferential Oxidation, PROX).....</i> | 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 Reflectancia 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/TiO₂..... | 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/TiO₂ 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 _x TiO ₂ | 39 |
| 4.1.3 Catalizadores Pt/FeO _x TiO 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 INTERFAZIALES (Pt-MO_x)_i EN LOS CATALIZADORES Pt/MO_x/TiO₂ 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 “ <i>operando</i> ” 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 |