

---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
IZTAPALAPA**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

*" Oxidación Preferencial de CO  
sobre catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> "*

PRESENTA

I. Q. José Alfredo Hernández Maldonado



ASESOR

Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

SINODALES

Dra. Margarita Viniegra

Dr. Juan Carlos Flerro González

Dr. Sergio A. Gómez Torres

Septiembre 2006



## **AGRADEZCO A:**

A mi madre, ya que sin su apoyo y amor no hubiese logrado lo que hoy he alcanzado debido a su gran vocación, además de regresarme los deseos de vivir y enseñarme que a pesar de todo se puede lograr lo imaginable con el simple hecho de desearlo.

A mi hermano, Juan Carlos, que me demostró cuando es capaz de querer al regalarme parte de él, para tener la posibilidad de una mejor vida y lograr éxito en mi vida tanto profesional como personal.

A mi hermana María, a mi cuñado Ardían junto con sus hijos Jessica, Yobran y Jonathan, que me brindan antes que todo su amistad y cariño hacia mí.

A mi asesor, Dr. Sergio Antonio Gómez Torres, por su dedicación, consejos, paciencia y conocimiento compartido durante este tiempo que hemos colaborado juntos para llevar acabo este y otros proyectos.

A mis sinodales, Dra. Margarita Viniegra y Dr. Juan Carlos Fierro González, ya que con sus valiosos comentarios y sugerencias, me fueron de gran ayuda para obtener un mejor trabajo, así como para mi superación profesional

A la Dra. Gretchen Lapidus, por ser una gran amiga antes que todo y por compartir muchos de sus conocimientos y apoyarme de muchas formas para lograr alcanzar esta meta.

A mis amigos, los cuales me mostraron su apoyo y amistad en todo momento sin importar circunstancia, además de colaborar en parte en la realización de este trabajo.

Al Dr. Ángel Martínez, por sus valiosos comentarios, sugerencias y el conocimiento que compartió conmigo durante la realización de este trabajo, así como en ayudarme a construir gran parte de la infraestructura que utilice durante este tiempo.

Al apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, beca 188228) y a la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I) por la infraestructura proporcionada.

***“Great spirits have always encountered  
violent opposition form mediocre minds”  
Albert Einstein (1879-1955)***

## INDICE

	Página
Lista de Figuras	iii
Lista de Tablas	vi
Resumen	vii
Capitulo 1. <b><u>INTRODUCCIÓN</u></b>	1
1.1 <b>Oxidación catalítica de CO</b>	1
1.2 <b>Oxidación Preferencial de CO</b>	3
1.3 <b>Oxidación Selectiva de CO con catalizadores de Au</b>	9
1.5 <b>Objetivo General</b>	12
1.4 <b>Objetivos particulares</b>	12
Capitulo 2. <b><u>Parte Experimental</u></b>	13
2.1 <b>Preparación de catalizadores de Au soportador en CeO<sub>2</sub></b>	13
2.2 <b>Evaluación catalítica en la Oxidación Preferencial de CO</b>	15
2.3 <b>Caracterización de los Catalizadores de Oro</b>	15
2.4 <b>Fisorción de N<sub>2</sub> y Espectroscopía Raman</b>	15
2.5 <b>Reducción a temperatura programada (TPR)</b>	16
Capitulo 3. <b><u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u></b>	17
<b>Resumen</b>	17
3.1 <b>Efecto de la concentración de O<sub>2</sub> en la Oxidación Preferencial de CO sobre Au/CeO<sub>2</sub></b>	19
3.2 <b>Efecto del contenido de oro en la actividad de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub></b>	25
3.3 <b>Efecto de la concentración de H<sub>2</sub> en la actividad de los catalizadores</b>	25

<b>Au/CeO<sub>2</sub></b>	
<b>3.4 Efecto del H<sub>2</sub>O en la actividad de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub></b>	<b>28</b>
<b>3.5 Efecto del CO<sub>2</sub> en la Oxidación Preferencial</b>	<b>29</b>
<b>3.6 Problemas por la presencia de fenómenos de transporte</b>	<b>33</b>
<b>Caracterización</b>	<b>36</b>
<b>3.7 Adsorción Física</b>	<b>36</b>
<b>3.8 Difracción de Rayos X</b>	<b>36</b>
<b>3.9 Existencia de especies peróxidos y superóxidos en los catalizadores de</b>	<b>43</b>
<b>Au/CeO<sub>2</sub></b>	
<b>3.10 Reflectancia Difusa de en la región de Uv-Visible</b>	<b>50</b>
<b>3.11 Reducción a Temperatura Programada</b>	<b>51</b>
<b>Capitulo 4. <u>CONCLUSIONES</u></b>	<b>56</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>58</b>
<b>APENDICE A</b>	<b>61</b>
<b>APENDICE B</b>	<b>64</b>
<b>APENDICE C</b>	<b>69</b>

**Lista de Figuras**

Figura	Página
1.1 Principio de funcionamiento de una pila de combustible alimentada con hidrógeno y oxígeno.	5
1.2a. Esquema general del proceso de producción de H <sub>2</sub> a partir de hidrocarburos	5
1.2b. Proceso de purificación de corrientes ricas en H <sub>2</sub>	6
1.3. Representación Esquemática de envenenamiento del electrodo de Pt por CO	6
3.1. Oxidación Selectiva de CO a temperatura programada, con $\lambda = 1$ ; 35 % H <sub>2</sub> , 0% H <sub>2</sub> O y 0% CO <sub>2</sub> , sobre: ■ CeO <sub>2</sub> , ● 0.32-Au/CeO <sub>2</sub> y ▲ 1.32-Au/CeO <sub>2</sub> .	21
3.2. Selectividad hacia CO <sub>2</sub> en función de la temperatura con $\lambda = 1$ y 35 % H <sub>2</sub> , 0% H <sub>2</sub> O y 0% CO <sub>2</sub> , sobre: ■ CeO <sub>2</sub> , ● 0.32-Au/CeO <sub>2</sub> y ▲ 1.32-Au/CeO <sub>2</sub> .	21
3.3. Oxidación Selectiva de CO a temperatura programada, con $\lambda = 2$ , 35 % H <sub>2</sub> , 0% H <sub>2</sub> O y 0% CO <sub>2</sub> , sobre: ■ CeO <sub>2</sub> , ● 0.32-Au/CeO <sub>2</sub> y ▲ 1.32-Au/CeO <sub>2</sub> .	23
3.4. Selectividad hacia CO <sub>2</sub> a temperatura programada con $\lambda = 2$ , 35 % H <sub>2</sub> , 0% H <sub>2</sub> O y 0% CO <sub>2</sub> , sobre: ■ CeO <sub>2</sub> , ● 0.32-Au/CeO <sub>2</sub> y ▲ 1.32-Au/CeO <sub>2</sub> .	23
3.5. Oxidación de H <sub>2</sub> sobre el catalizador Au-32, en ausencia de CO y CO <sub>2</sub> , con 1% O <sub>2</sub> , 50 % H <sub>2</sub> , 0% H <sub>2</sub> O. ● Conversión de O <sub>2</sub> ; ■ Conversión de H <sub>2</sub> .	24
3. 6. Reacción reversible de desplazamiento de agua (DGAR) sobre el catalizador Au-32, en presencia (1% CO, ●) y en ausencia (■) de CO, con $\lambda = 2$ , 50% H <sub>2</sub> , 0% H <sub>2</sub> O y 22% CO <sub>2</sub> .	24
3.7 Efecto del contenido de oro en la actividad de los catalizadores Au/CeO <sub>2</sub> con $\lambda = 1$ , 35% H <sub>2</sub> , 0% H <sub>2</sub> O y 0% CO <sub>2</sub> . ◆ 0.32-Au/CeO <sub>2</sub> , ● 0.83-Au/CeO <sub>2</sub>	26

- y ▲ 1.32-Au/CeO<sub>2</sub>.
- 3.8 Efecto del contenido de oro en la selectividad de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> 26  
 con  $\lambda = 1$ , 35% H<sub>2</sub>, 0% H<sub>2</sub>O y 0% CO<sub>2</sub>. ◆ 0.32-Au/CeO<sub>2</sub>, ● 0.83-Au/CeO<sub>2</sub>  
 y ▲ 1.32-Au/CeO<sub>2</sub>.
- 3.9 Efecto del contenido de oro en la temperatura donde se presenta la máxima 27  
 Conversión en los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> con  $\lambda = 1$ , 35% H<sub>2</sub>, 0% H<sub>2</sub>O  
 y 0% CO<sub>2</sub>. ◆ 0.32-Au/CeO<sub>2</sub>, ● 0.83-Au/CeO<sub>2</sub> y ▲ 1.32-Au/CeO<sub>2</sub>.
- 3.10 Efecto de la concentración de H<sub>2</sub> en la oxidación de CO en el catalizador 28  
 Au-32, con  $\lambda = 2$  y 5-50% H<sub>2</sub>. ■, ▲, ● Conversión de CO; ○, □, Δ Conversión H<sub>2</sub>
- 3.11. Efecto del agua en la oxidación de CO con velocidad espacial de 12000 h<sup>-1</sup> 29  
 a 125 °C, en el catalizador Au-32 con  $\lambda = 2$ , 50% H<sub>2</sub> y 0-10% H<sub>2</sub>O.  
 ■, Conversión de CO; □, Δ Selectividad CO<sub>2</sub>
- 3.12. Efecto del CO<sub>2</sub> en la actividad de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> con  $\lambda = 2$ , 30  
 50% H<sub>2</sub> y 22% CO<sub>2</sub>, ■ CeO<sub>2</sub>, ◆ 0.32-Au/CeO<sub>2</sub> y ▲ 1.32-Au/CeO<sub>2</sub>.
- 3.13. Efecto en la selectividad al adicionar CO<sub>2</sub> con  $\lambda = 2$ , 50% H<sub>2</sub> y 22% CO<sub>2</sub>, 31  
 ■ CeO<sub>2</sub>, ◆ 0.32-Au/CeO<sub>2</sub> y ▲ 1.32-Au/CeO<sub>2</sub>.
- 3.14 Inhibición en la Oxidación Selectiva de CO, provocada por la adición de 31  
 20% CO<sub>2</sub>, con  $\lambda = 2$ , 50% H<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O en el catalizador Au-32.
- 3.15. Efecto de la concentración de CO<sub>2</sub> en la oxidación de CO en el catalizador 32  
 Au-32, con  $\lambda = 2$ , 50% H<sub>2</sub> y 0-24% CO<sub>2</sub>, ■ Conversión de CO, ● Selectividad CO<sub>2</sub>
- 3.16. Efecto de la velocidad espacial en la actividad catalítica del catalizador 34  
 Au-32, con  $\lambda = 2$  y 35% H<sub>2</sub>, ■ 12000 h<sup>-1</sup>, ▲ 50000 h<sup>-1</sup>
- 3.17. Efecto de la velocidad espacial en la selectividad del catalizador Au-32 34

con  $\lambda = 2$  y 35% H<sub>2</sub>, ■ 12000 h<sup>-1</sup>, ▲ 50000 h<sup>-1</sup>

3.18. Isoterma de adsorción-desorción de los catalizadores de Au/CeO <sub>2</sub> ,	37
3.19. Estructura centrada en las caras de CeO <sub>2</sub> , del tipo flourita.	39
3.20 Patrones de Difracción de Rayos X de los catalizadores de Au/CeO <sub>2</sub>	39
3.21. Rayos X de los catalizadores de Au/CeO <sub>2</sub>	40
3.22 Expansión de la red en la CeO <sub>2</sub> y el área superficial de los catalizadores de Au/CeO <sub>2</sub> en función del contenido de oro.	41
3.23 Relación entre fisisorción de N <sub>2</sub> y DRX de los catalizadores Au/CeO <sub>2</sub>	42
3.24. Espectro Raman de los catalizadores Au/CeO <sub>2</sub> .	45
3.25. Bandas relacionas con las vacancias (579 cm <sup>-1</sup> ), los peróxidos (825 cm <sup>-1</sup> ) y superóxidos (1117 cm <sup>-1</sup> )	45
3.26 Desconvolución de los espectros de Raman	46
3.27 Se observa que las especies de peróxidos y superóxidos participan en PROX de CO, suministrando oxígeno al oro catiónico y metálico en el Catalizador Au-32	47
3.28 Espectros de Uv-visible de los catalizadores de Au/CeO <sub>2</sub>	51
3.29 Patrones de reducción a temperatura programada de los catalizadores Au/CeO <sub>2</sub> con diferentes contenido de oro	52
3.30 Formación de HCl en la reducción a temperatura programada	54
3.31 Dependencia de la actividad con el contenido de oro en los catalizadores Au/CeO <sub>2</sub>	55
3.32 Aumento de la actividad a medida que aumenta la expansión de la red en los catalizadores Au/CeO <sub>2</sub>	55

B.1 Efecto de la temperatura en el equilibrio de las reacciones implicadas en PROX, ■ CO, ● H <sub>2</sub> , ▲ DVA	69
C.1 Curva de calibración para conocer el consumo de H <sub>2</sub>	71
C.2 Correlación de Buffet et al. [9]	72

### **Lista de Tablas**

Tabla	Página
2.1 Resultados de Adsorción Atómica	14
3.1 Comparación de los resultados obtenidos durante la PROX de CO sobre Au/CeO <sub>2</sub> (este trabajo) y Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hutchings et al.[39])	35
3.2. Resumen de las características texturales de los catalizadores Au/CeO <sub>2</sub>	37
3.3 Resumen de los resultados obtenidos por DRX	42
3.4 Resultados de la desconvolución de los Espectros de Raman	46
3.5 Consumo de H <sub>2</sub> de los catalizadores Au/CeO <sub>2</sub>	53
A.1 Propiedades fisicoquímicas de Au [74, 75]	63
B.1 Propiedades de formación de los compuestos que intervienen en PROX-CO [76]	67
B.2 Propiedades de las reacciones involucradas en la PROX-CO	68

## Resumen

En 1984 se reportó que el oro, en forma de nanopartículas soportadas en NiO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es altamente activo para oxidar CO a  $-70$  °C. La relevancia que tiene la oxidación de CO a muy baja temperatura se relaciona con la posibilidad de aplicar estos catalizadores en la purificación del gas de reformado y así, ser útiles en la generación de energía eléctrica en celdas de combustible. Estas podrían ser utilizadas en vehículos eléctricos o en el desarrollo del transporte limpio.

La oxidación preferencial de CO (PROX-CO) del gas de reformado, requiere un catalizador altamente activo (conversión  $> 99.5\%$ ) y selectivo ( $SCO_2 > 50\%$ ) entre 80 y 125 °C, intervalo donde opera la celda de combustible, en una mezcla de 50% H<sub>2</sub>, 0.8 – 1% CO, 0.4 – 1% O<sub>2</sub>, 20 – 24% CO<sub>2</sub>, 2 – 10% H<sub>2</sub>O. Debido a esto, se han llevado a cabo estudios con diferentes catalizadores y se ha observado desactivación, conversión y/o selectividad bajas inclusive en ausencia de CO<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>O. Recientemente se reportó un catalizador 5% Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual logró una conversión de 99.8% y selectividad de 51% a 80 °C.

Con base en esto, el presente trabajo se enfocó al estudio del contenido de oro en catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> ( $< 1.4\%$  en peso de oro) en la PROX-CO. Los resultados demuestran que la actividad catalítica depende del contenido de Au. En general, los catalizadores con bajo contenido de Au (menor a 0.6% en peso) son más activos y selectivos entre 100 y 130 °C, mientras que los que contienen más de 0.6 % en peso de Au presentan actividad importante a  $> 90$  °C. Esto en ausencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

Se demuestra que la presencia de H<sub>2</sub>O en la alimentación (0 – 10%) no afecta la actividad ni la selectividad de los catalizadores y que el CO<sub>2</sub>, actúa como inhibidor, ya que

se adsorbe preferentemente en el catalizador, entre 80 y 125 °C, Se encontró también que, al aumentar la concentración de H<sub>2</sub> en la alimentación disminuye la temperatura de ignición de la oxidación de CO, reduciendo así la oxidación de H<sub>2</sub>.

La extraordinaria actividad que presentan los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> con bajo contenido de oro está relacionada con las especies de Au presentes y las propiedades de la ceria (CeO<sub>2</sub>). Se presentan resultados que demuestran que en catalizadores con bajo contenido ocurre la expansión de la red de CeO<sub>2</sub> y hay presencia de especies catiónicas de oro. Esto provoca un aumento pequeño en el área superficial. Los resultados de Raman demuestran la presencia de especies de superóxidos y peróxidos en CeO<sub>2</sub>, que participan en la PROX-CO. En estos catalizadores, el oro permite la difusión de oxígeno en la superficie de CeO<sub>2</sub> a baja temperatura. En los catalizadores con mayor contenido de oro, la expansión de la red de CeO<sub>2</sub> es menor, detectándose además la presencia de nanopartículas de oro en la superficie del soporte; no se observó la presencia de especies de peróxidos y superóxidos, es decir, la difusión de oxígeno es menor en comparación con los catalizadores con bajo contenido de oro.

## Capítulo 1.

# INTRODUCCIÓN

### 1.1 Oxidación catalítica de CO.

La contaminación atmosférica tiene gran repercusión en los seres vivos, en los ecosistemas y, de manera general, en todo el planeta. Una atmósfera contaminada daña la salud de las personas y afecta la vida de las plantas y animales, igualmente, los cambios producidos en la composición de la atmósfera provocan cambios en el clima, como la lluvia ácida, el calentamiento global y la destrucción de la capa de ozono. Estos fenómenos tienen gran impacto a nivel global.

En particular, el monóxido de carbono, CO, es un gas incoloro e inodoro que se produce por la combustión incompleta de combustibles fósiles como gas natural, gasolina, queroseno, carbón, petróleo, madera, el humo de cigarro, las estufas que usan gas LP como combustible, etc. Los automóviles con motor de combustión interna son una de las principales fuentes de emisión de CO [1, 2]. La exposición a CO en los seres vivos contribuye a la disminución del suministro de oxígeno en el torrente sanguíneo, ya que la afinidad de la hemoglobina a CO es mayor que a O<sub>2</sub>. La exposición prolongada a altas concentraciones de CO incrementa el riesgo a contraer enfermedades del corazón o pulmones. Las normas recomendadas por la Organización Mundial de la Salud para el CO son las siguientes: 86 ppm por un período que no exceda los 15 min ó 50 ppm por 30 min. [1].

La oxidación no catalítica de CO es posible sólo a 700 °C, por lo cual el empleo de catalizadores es muy importante, a fin de oxidar CO a baja temperatura. El catalizador con mezclas de óxidos de Mn y Cu [3], fue uno de los primeros en emplearse, pero no es

tolerante a la presencia de agua, caso contrario al catalizador de PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub> que solo es activo en presencia de vapor de agua a 60 °C [3].

Hasta mediados de los años 80's se consideraba al oro como un metal poco reactivo, por lo tanto, sólo era usado para formar aleaciones con metales nobles, aumentando la selectividad en la deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos como el ciclohexano [4]. Esto debido a que el oro adsorbe débilmente H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> [4], además Stephan y Ponc [5] en 1976, encontraron que el Pt en aleaciones con Au, adsorbe CO. Recientemente, Haruta et al. [3], reportaron la síntesis de catalizadores de oro soportado en  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y NiO. Sus resultados muestran que la oxidación completa de CO ocurre a -70 °C, debido a la alta dispersión del metal y a la interacción de las partículas de oro con óxidos semiconductores de Fe, Co y Ni, ya que estos modifican el estado de oxidación del oro [6]. Además, el tamaño de partícula influye en la actividad catalítica del oro: a menor tamaño mayor actividad en la oxidación de CO. Estos autores demuestran también que el método de co-precipitación permite lograr tamaño de partículas entre 3 y 8 nm [3], con alta estabilidad térmica y sin la contaminación por el cloro contenido en la sal precursora [6]. Por otra parte, Valden et al. [7, 8] mencionan que los cambios en la estructura electrónica del oro, son la principal razón de la alta actividad del oro en la oxidación completa de CO. Estos cambios en la estructura electrónica son debido al efecto del tamaño de partícula [9].

Posteriormente, estudios con Au/ZrO<sub>2</sub> tratados en H<sub>2</sub> a 500 °C [10] muestran una alta actividad inicial pero, después de 20 min, ocurre una desactivación. Ésta depende de la relación en la concentración de alimentación CO:O<sub>2</sub>. Las investigaciones realizadas por Lin et al. [11] en catalizadores Au/TiO<sub>2</sub> y Au/SiO<sub>2</sub>, revelan la participación del oxígeno de la red de TiO<sub>2</sub> en la oxidación de CO, lo cual sugiere que el oro promueve la formación de vacancias de oxígeno en la superficie de TiO<sub>2</sub>, modificando sus propiedades, lo que

incrementa la adsorción de CO. Después de esto, Schubert et al. [12] agruparon en dos categorías a los soportes: Los “inertes”, como SiO<sub>2</sub>, MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que provocan que los catalizadores sean menos activos aún con una alta dispersión del metal, y que la actividad catalítica tenga dependencia con el tamaño de partícula, tomando lugar la adsorción de O<sub>2</sub> directamente sobre las partículas metálicas. Por otro lado, los soportes reducibles, como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, disminuyen la dependencia de la actividad con respecto al tamaño de partícula y pueden proveer el oxígeno para la reacción. Esto contrasta con lo mencionado por Haruta, quien asegura que la alta actividad catalítica corresponde a la interacción metal-soporte y a la alta dispersión del metal [13]. Gates et al. [14, 15] han mostrado que la actividad en la oxidación de CO depende de la relación oro metálico a catiónico [15], y estas especies también son activas en la reacción de desplazamiento de gas de agua (en inglés Water Gas Shift) [16].

En general, la actividad de los catalizadores de oro depende del método de preparación, del tamaño de partícula, del soporte y de la relación entre especies de oro catiónico y metálico. A pesar de esto, los catalizadores reportados son altamente activos a baja temperatura en la oxidación de CO, lo cual representa una opción viable para emplearse en la oxidación de CO del ambiente, así también, se plantea su uso en otras aplicaciones catalíticas, por ejemplo en la hidrogenación selectiva de aldehídos  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados.

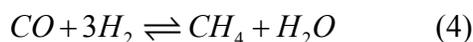
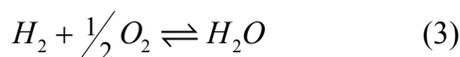
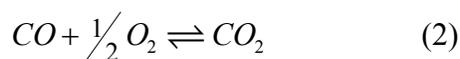
## **1.2 Oxidación Preferencial (PROX) de CO**

En los años recientes se ha tenido la necesidad de investigar la forma de obtener nuevas fuentes de energía, debido a que en 20 años la disponibilidad de combustibles fósiles habrá disminuido considerablemente, en especial el petróleo. Una opción es el

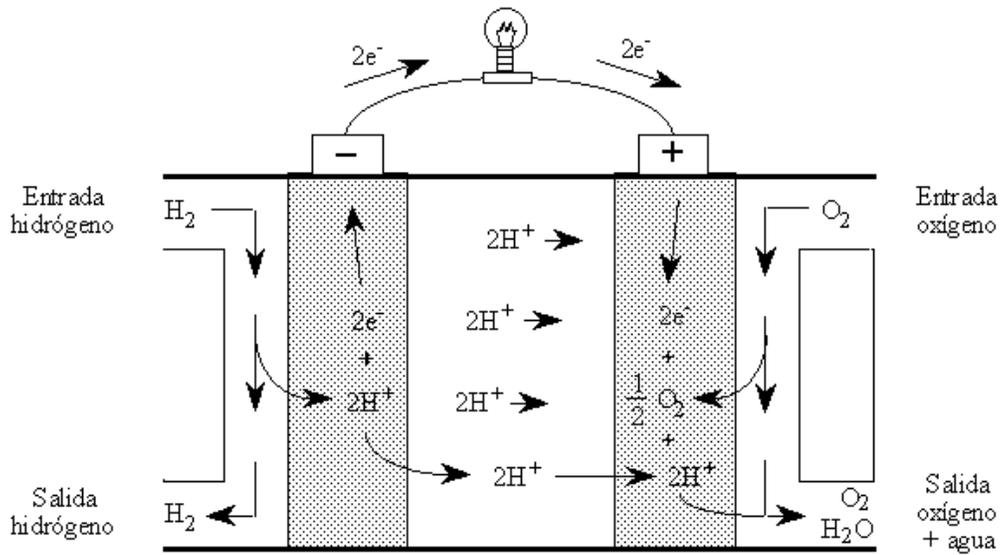
empleo de celdas de combustible, las cuales requieren  $H_2$ , para producir energía eléctrica (Figura 1.1). Estas operan entre 80 y 125 °C. La fuente de  $H_2$  necesaria para estas celdas puede obtenerse vía el reformado de hidrocarburos (Figura 1.2) cuyo efluente se pasa por el reactor donde se lleva a cabo la reacción de desplazamiento de gas de agua (Water Gas Shift, en inglés):



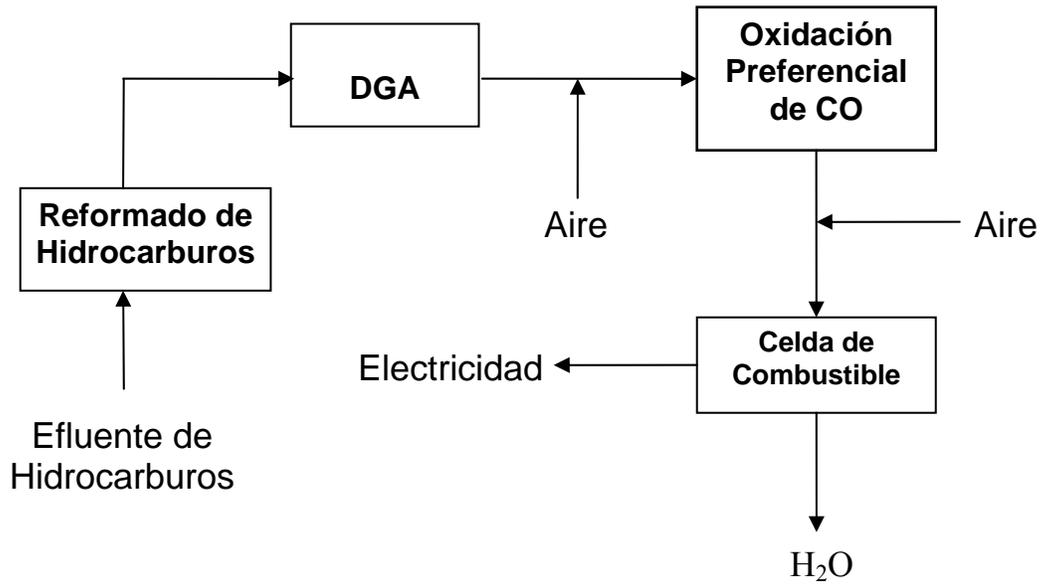
y donde la concentración de CO disminuye a 1% en volumen. Sin embargo, la celda de combustible requiere que la máxima concentración de CO en el flujo de alimentación sea 100 ppm. Esto debido a que el ánodo de Pt de la celda (Figura 1.3) sufre envenenamiento por CO, provocando la disminución de su eficiencia y tiempo de vida útil. Por tal motivo, se ha utilizado la oxidación preferencial de CO (PROX-CO) (Figura 1.4) para obtener una corriente de  $H_2$  limpia de CO. Este proceso se ha empleado desde los años 60's para la eliminación de CO durante la síntesis de amoníaco, ya que resultó ser el proceso más económico para remover CO [17]. En la PROX-CO se pierde menos del 0.5% en vol. de  $H_2$ , en comparación con otros métodos tal como la metanación de CO, donde se consume entre 2 y 4% de  $H_2$ . La oxidación selectiva de CO involucra, las siguientes reacciones:



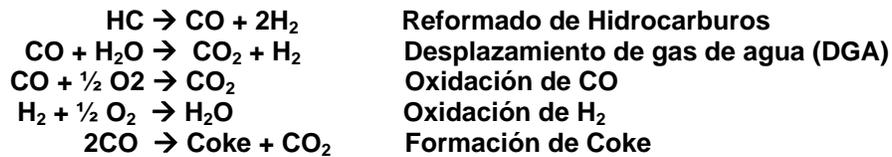
Con base en esto, los estudios realizados a principio de los años 90's, en los que se han evaluado catalizadores con metales nobles, como Ru, Pd y Pt soportados en  $Al_2O_3$  [18], con una mezcla con 85%  $H_2$ , 900 ppm de CO y 800 ppm de  $O_2$ , reportan que la actividad en



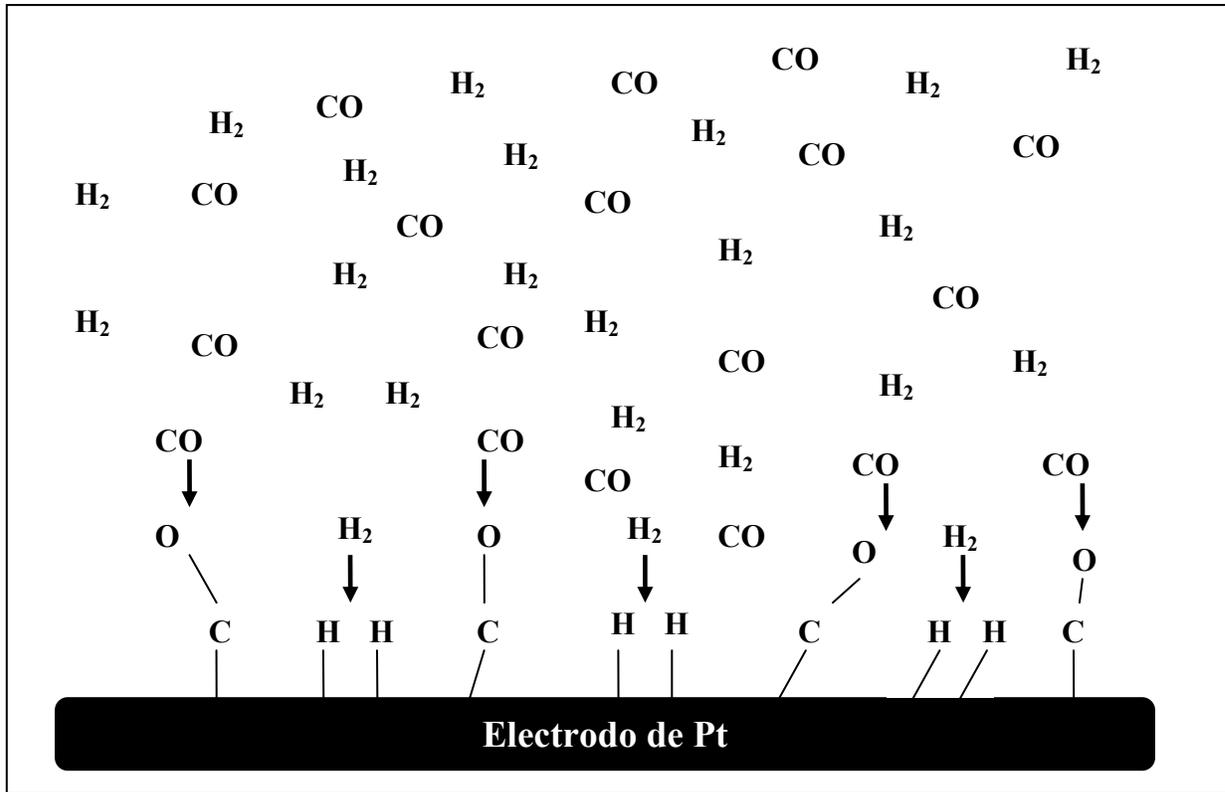
**Figura 1.1** Principio de funcionamiento de una pila de combustible alimentada con hidrógeno y oxígeno.



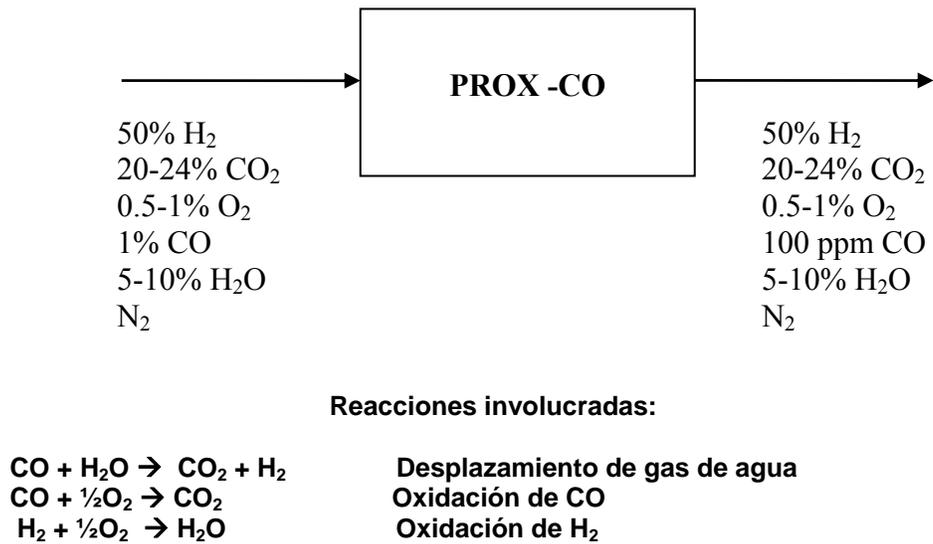
Reacciones:



**Figura 1.2.** Esquema general del proceso de producción de H<sub>2</sub> a partir de hidrocarburos



**Figura 1.3.** Representación Esquemática de envenenamiento del electrodo de Pt por CO.



**Figura 1.4.** Proceso de purificación de corrientes ricas en H<sub>2</sub>

la oxidación de CO entre 100 y 200 °C alcanza 100% de conversión en todos los catalizadores. Esto en ausencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Igarashi et al [19], al evaluar los catalizadores de Pt soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en zeolitas tipo A, X y mordenita, encontraron que la conversión a CO<sub>2</sub> se incrementa con la concentración de O<sub>2</sub> a 200 °C. La actividad sigue el orden: Pt-mordenita > Pt-X > Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt-A. La conversión máxima fue 79% en Pt/modernita. Sin embargo, la selectividad disminuye en un 50% al aumentar la concentración de O<sub>2</sub>, en todos los catalizadores. Se han empleado también otros soportes por ejemplo carbón activado [20], el cual sin lograr buenos resultados en conversión (40%), resulta ser un candidato como soporte debido a la alta selectividad en la formación de CO<sub>2</sub>.

Por otro lado Kahlich et al. con un catalizador de Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [21], observaron que la temperatura de ignición de la oxidación de CO disminuyó 30 °C con la presencia de H<sub>2</sub>. Estos estudios también fueron realizados en ausencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Se observó que, la metanación (reacción 4) es insignificante entre 150 y 250 °C. Estos autores propusieron la siguiente expresión cinética para la PROX-CO:

$$-r_{CO} = k_1 P_{CO}^{0.4} \lambda^{0.82}$$

Donde  $\lambda$  se refiere al exceso de O<sub>2</sub> ( $\lambda = \frac{2[O_2]_i}{[CO]_i}$ , ver apéndice B).

Kim y Lim [19] utilizaron Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, logrando 100% de conversión y 50% de selectividad a 250 °C, en ausencia de CO<sub>2</sub>. También, encontraron que la concentración de H<sub>2</sub> (10–50%) y de H<sub>2</sub>O (0–15%), no afecta la actividad catalítica. Ellos reportan la siguiente expresión cinética, válida en ausencia de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>:

$$-r_{CO} = k \frac{P_{O_2}^{0.81}}{P_{CO}^{0.5}}$$

Estas expresiones fueron los primeros intentos para conocer la influencia en la PROX-CO de la concentración del CO y O<sub>2</sub>.

La búsqueda de nuevos catalizadores llevó a Schubert et al. [22] a investigar catalizadores bimetálicos, empleando Pt-Sn/Vulcan-carbon XC72. La selectividad obtenida fue 85%, mayor que la del catalizador convencional de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que fue 35%. También la velocidad de oxidación de CO fue 2 órdenes de magnitud mayor a la de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Otro catalizador bimetálico estudiado por Igarishi et al. fue Pt-Fe/mordenita, con diferente relación de Pt/Fe [22], logrando 100 % de conversión y de selectividad entre 100 y 200 °C en ausencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Al adicionar 20% de H<sub>2</sub>O, se observa que la conversión y selectividad son de 100% entre 150 y 200 °C. Además se logró mantener la conversión y selectividad al adicionar 25% de CO<sub>2</sub> en el mismo intervalo de temperatura a una velocidad espacial de 80000 h<sup>-1</sup>. La evaluación de catalizadores Rh/SiO<sub>2</sub> con NbO<sub>4</sub> como promotor en ausencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O [24], demuestran un incremento en la actividad por un factor de 7 entre 120 y 150 °C debido a la adición de NbO<sub>4</sub>, ya que este disocia al CO.

Se ha investigado también la influencia de otros compuestos en la PROX como es el caso de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> [25], encontrando que en catalizadores de Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no influyen en la actividad. La conversión se mantiene en 80% a 90 °C y la selectividad en 41%. Además de utilizar estos metales, Pt, Rh y Ru, se han empleado óxidos metálicos como CuO/CeO<sub>2</sub> [26]. El método de síntesis involucra la combustión de nitrato-urea. Se ha reportado con este método que los catalizadores presenten una buena actividad catalítica, 99.8% de conversión. Sin embargo al adicionar CO<sub>2</sub> a la alimentación la actividad decrece alrededor de 15% y se observa un incremento de 40 °C en la temperatura donde se observa la máxima conversión de CO. Este mismo efecto se muestra durante la adición de H<sub>2</sub>O, sin embargo, la selectividad no se ve afectada significativamente. El catalizador CuO-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al

adicionarle Co [27], logra un incremento en la selectividad de 10% entre 150 y 220 °C sin CO<sub>2</sub> ni H<sub>2</sub>O. Pero al adicionar H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> la temperatura se incrementa en 50 °C.

Fu et al. [28], utilizando un método de gelación-precipitación para sintetizar catalizadores CuO/CeO<sub>2</sub>, logrando una selectividad mayor al 50% y conversión mayor al 95% entre 140 y 210 °C en ausencia de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. Los catalizadores fueron selectivos entre 20 y 150 °C con  $\lambda = 2$ . Además, se han investigado MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>0.63</sub>Zr<sub>0.37</sub>O<sub>2</sub> [29] dando como resultado que este último y CeO<sub>2</sub> son los soportes mas activos para la oxidación preferencial de CO.

En particular, los resultados reportados en condiciones ideales, es decir, sin CO<sub>2</sub> ni H<sub>2</sub>O, con Pt, Rh como metales y con óxidos metálicos como el CuO, muestran baja actividad entre 80 y 125 °C, intervalo de temperatura de operación de la celda de combustible. Estos catalizadores muestran desactivación y en general baja tolerancia hacia CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Sin embargo, los estudios efectuados con diferentes soportes muestran que los óxidos reducibles como ZrO<sub>2</sub> o CeO<sub>2</sub> [26-29], pueden ser tomados en cuenta como posibles candidatos para la síntesis de catalizadores de oro, debido a sus propiedades [12].

### 1.3 Oxidación Selectiva de CO sobre catalizadores de Au

Después de 10 años de haberse descubierto que el oro era activo en la oxidación de CO, durante la década de los 90's, Haruta et al. [30] estudiaron la oxidación selectiva de CO sobre un catalizador de Au/MnO, logrando buenos resultados sin CO<sub>2</sub> ni H<sub>2</sub>O en la alimentación. Los primeros estudios cinéticos los realizó Kahlich et al. [31] con  $\lambda = 2$  y con Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ellos reportan la siguiente expresión cinética:

$$r_{CO} = kP_{CO}^{0.55} P_{O_2}^{0.27}$$

Además, estos autores reportan una conversión de 99% y una selectividad de 65%, en ausencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

Otros estudios en catalizadores de Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [32] muestran una selectividad mayor a 50%, y una actividad de menos del 40% de conversión, a 100 °C. Esto al parecer se debe a una fuerte dependencia de la actividad con el tamaño de partícula. Los estudios realizados con varios soportes muestran que algunos catalizadores presenten buena actividad pero rápida desactivación, mientras que otros tienen buena estabilidad pero muy poca actividad catalítica. La actividad y selectividad decrece de la siguiente manera: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Mg(OH)<sub>2</sub> > MgO >  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > TiO<sub>2</sub> > SnO<sub>2</sub> [33]. Nieuwenhuys et al. [34] mencionan que las pequeñas partículas metálicas de oro en MO<sub>x</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Mg, Mn) son las especies activas para la oxidación de CO, debido a que estas adsorben CO y activan al oxígeno cercano a la interfase metal-soporte vía la presencia de vacancias de oxígeno o grupos OH en la superficie del soporte. La adición de MgO, MnO o FeO<sub>x</sub> en catalizadores por ejemplo Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [35], permite alta dispersión de las partículas de oro y estabilidad térmica que incrementa la actividad catalítica y la selectividad a baja temperatura.

Por otro lado, el método de gelación-precipitación en catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> [28], permite la presencia de cationes de Au<sup>+3</sup>. La presencia del oro catiónico y de Ce<sup>+3</sup> en la estructura de CeO<sub>2</sub>, pueden ser las causas de la expansión de la red, pero la presencia de oro evita el crecimiento del cristal de la ceria [37]. La presencia de CO<sub>2</sub> en la alimentación reduce la actividad, mientras que la adición de H<sub>2</sub>O no afecta en la actividad de los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> [36].

La selección del soporte es entonces primordial, ya que se ha demostrado que algunos soportes como CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>, participan de manera directa en la oxidación de CO [38]. Durante el 2005 Hutchings et al [39], reportó que el catalizador 5% Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es

capaz de lograr una conversión mayor a 99.5% y una selectividad mayor a 50% a 80 °C, en presencia de 22% de CO<sub>2</sub> y 10% de H<sub>2</sub>O, aunque la actividad catalítica depende fuertemente del pretratamiento del catalizador. Esto lo han relacionado con la remoción de especies catiónicas de oro, con lo cual concluyeron que las especies de oro responsables de la actividad del catalizador son las nanopartículas de oro formadas después del pretratamiento.

En general, los catalizadores de oro, independientemente del soporte presentan una alta actividad y selectividad en ausencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, la actividad máxima se logra a temperaturas mayores a 125 °C. Esto depende, de factores como el tamaño de partícula, la adición de promotores, el método de preparación, la elección del soporte, los pretratamientos, la presencia de cationes y nanopartículas de oro. Es importante notar que aún no se conoce el efecto del contenido de oro, así como el efecto de la concentración de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Debido a esto, el presente estudio se enfoca al estudio sistemático de estas variables en la oxidación preferencial de CO con catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>. La ceria ha sido ampliamente estudiada en los convertidores catalíticos de tres vías como medio de almacenamiento y proveedor de oxígeno, mediante la reducción Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> [40, 41], la migración de oxígeno en la superficie de CeO<sub>2</sub> [40-42], se atribuye a la alta actividad redox en la interfase CeO<sub>2</sub>-metal [43, 44]. También se sabe que la ceria proporciona un aumento en la dispersión del metal y logra alta estabilidad térmica evitando el sinterizado [40-42]. Estas características son importantes en el soporte de los catalizadores utilizados en reacciones de oxidación.

#### 1.4 *Objetivo General*

Sintetizar catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> con bajo contenido de oro que sean activos y altamente selectivos en la oxidación preferencial de CO (PROX-CO) entre 80 y 125 °C, bajo condiciones reales de reacción.

#### 1.5 *Objetivos particulares*

- a) Sintetizar catalizadores de oro soportados en CeO<sub>2</sub> por el método de depositación-precipitación con un porcentaje menor a 1.4 % en peso.
- b) Evaluar los catalizadores en la PROX-CO, con mezcla modelo, sin CO<sub>2</sub> ni H<sub>2</sub>O, y con la siguiente composición: 0.5 – 1% CO, 0.5 – 1% O<sub>2</sub>, 0 – 10% H<sub>2</sub>O, 35 – 50% H<sub>2</sub>, 0 – 24% CO<sub>2</sub>, balance con N<sub>2</sub>
- c) Caracterizar los catalizadores de oro por reflectancia difusa en la región UV-visible, Fisorción de N<sub>2</sub>, espectroscopia Raman, reducción a temperatura programada y difracción de Rayos X.
- d) Determinar el efecto de la concentración de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> en la actividad catalítica durante la PROX-CO.
- e) Determinar el efecto de H<sub>2</sub>O y contenido de oro en la actividad catalítica durante la PROX-CO.

Las condiciones de reacción fueron escogidas a partir de la literatura para comparar nuestros resultados con los ya obtenidos con anterioridad. Además se realiza un estudio detallado sobre la termodinámica de este proceso (Apéndice B) y la caracterización de los catalizadores para comprender los fenómenos que se presentan durante la PROX-CO.

## Capítulo 2.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1 Preparación de catalizadores de Au soportador en CeO<sub>2</sub>

El soporte fue obtenido a partir de la descomposición térmica de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich 99.99%) a 400 °C por 6 h. La síntesis de los catalizadores se realizó por el método de deposición-precipitación [45] el cual será descrito para el caso del catalizador con 1% de oro. En todos los demás casos se utilizó el mismo método variando únicamente la concentración de la solución de oro utilizada para preparar el catalizador con el contenido de oro deseado.

1. El soporte se dispersó en agua desionizada y se agitó 30 minutos a temperatura ambiente, para esto se utilizó una relación de 1 g de soporte por 10 mL de agua desionizada.
2. Se preparó una solución de HAuCl<sub>4</sub> (Stream Chemicals, 99.9%) con una concentración de 2.1% en peso de oro.
3. Se tomaron 50 mL de la solución de oro y se adicionaron a la mezcla agua-soporte mediante goteo lento, esto duró alrededor de 2 h. Durante este proceso el pH se mantuvo entre 9 y 10 con NH<sub>4</sub>OH (J. T. Baker, 0.1 M). La mezcla se agitó durante el goteo y por 30 min después de finalizada la adición de la solución de oro, posteriormente se dejó en reposo por un día a temperatura ambiente.
4. El sólido se filtró y lavó con 600 mL de agua desionizada, es decir 10 veces la cantidad de agua utilizada en la síntesis del catalizador.

**Nota:** El lavado de las muestras es para evitar que se tenga gran cantidad de cloruros, los cuales pueden provocar un envenenamiento de los catalizadores [46].

5. El sólido se secó a 125 °C por 2 h, y se calcinó después a 400 °C por 6 h en flujo de aire. Finalmente se guardó en un desecador hasta su uso.

El análisis químico se realizó por absorción atómica (Atomic Adsorption Spectrometer SpectrAA Varian 220 FS) para determinar la cantidad de oro presente en cada catalizador. Para lo cual se disolvieron 100 mg de catalizador en 210 mL de agua regia, 200 mL de ácido nítrico y 10 mL de ácido clorhídrico, a 95 °C con agitación, hasta que sólo quedaran 50 mL de la solución. Después se dejó enfriar a temperatura ambiente. La solución se aforó a 100 mL con agua desionizada y se cuantificó el metal con la lámpara y longitud de onda específica. Además del oro en el catalizador se cuantificaron también la solución del catalizador antes del filtrado y el agua utilizada para el lavado de forma que tal que se verificara el balance de masa del oro.

Se prepararon diferentes catalizadores con varios porcentajes de Au menores que 1.4%, usando el procedimiento mencionado. En la Tabla 2.1 se muestran los porcentajes reales de los catalizadores sintetizados.

**Tabla 2.1** Resultados de Adsorción Atómica

Catalizador	Nomenclatura	Au, % en peso
Soporte	CeO <sub>2</sub>	0
Catalizador 1	Au-11	0.11
Catalizador 2	Au-29	0.29
Catalizador 3	Au-32	0.32
Catalizador 4	Au-83	0.82
Catalizador 5	Au-104	1.04
Catalizador 6	Au-121	1.21
Catalizador 7	Au-132	1.31

## **2.2 Evaluación Catalítica en la Oxidación Preferencial de CO**

El sistema de reacción consistió en un micro reactor de cuarzo de 12.6 mm de diámetro, 44 cm de largo, con un disco poroso de cuarzo. El reactor se conectó en línea a un cromatógrafo de gases (Shimadzu 12-A con una columna empacada 5-A y otra con Porapak Q y un detector de conductividad térmica) para el análisis de la alimentación y de los productos de reacción. Se utilizó una rampa de calentamiento de 3°C/min, desde 20 hasta 400 °C. La mezcla estándar utilizada en la reacción de oxidación preferencial de CO consistió de 1% CO 0.5–1% O<sub>2</sub>, 5–50% H<sub>2</sub>, 0–22% de CO<sub>2</sub>, 0–10% H<sub>2</sub>O balance con N<sub>2</sub>.

## **2.3 Caracterización de los Catalizadores de Oro.**

Los catalizadores antes de reacción se analizaron por difracción de rayos X, en un difractómetro, Siemens D500 utilizando una fuente de radiación Cu K $\alpha$  filtrada por Ni, en un entrono angular de 4 a 60° en  $2\theta$  con la finalidad de conocer el efecto del oro en la red de la ceria [39, 40, 46]. Se utilizó también reflectancia difusa en la región de UV-visible con un espectrofotómetro, CARY/5E de Varian, equipado con una celda de reflectancia Difusa (Harrick Scientific). Las mediciones de cada espectro se realizaron a 100 nm/min con un intervalo de 0.5nm, desde 3300 hasta 200 nm, utilizando una masa de 50 mg, para conocer de manera cualitativa la existencia de nanopartículas metálicas de oro en los catalizadores.

## **2.4 Fisorción de N<sub>2</sub> y Espectroscopía Raman.**

Las isothermas de adsorción física de N<sub>2</sub> a 77 K para el soporte y los catalizadores se obtuvieron en un equipo automatizado (Quantachrome Autosorb Automated) empleando 20 mg de catalizador. A partir de estos datos y el modelo BET se determinó el área superficial; el radio promedio y el volumen promedio de poro se obtuvieron a partir de los datos de

desorción y el método de BJH. Los estudios de espectroscopía Raman se llevaron a cabo en un espectrómetro Yvon Jobin Horiba (T64000), equipado con un microscopio co-focal (Olympus BX41). Este estudio tiene como objetivo conocer las características del soporte y los catalizadores con referencia a la posibilidad de la existencia de vacancias de oxígeno en el soporte.

### **2.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR)**

La reducción a temperatura programada de los catalizadores se realizó con el fin de caracterizar, de manera cualitativa la dispersión del metal en el soporte y la difusión del oxígeno en  $\text{CeO}_2$  antes de reacción. La prueba se realizó en el mismo sistema donde se efectuó la evaluación catalítica utilizando un detector de conductividad térmica. La composición de la mezcla reductora fue de 10% de  $\text{H}_2$  en Ar (INFRA) con un flujo total de 25 mL/min (a Temperatura y Presión Estándar). La masa de catalizador utilizada fue de 30 mg. Durante los experimentos se utilizó una tasa de calentamiento de 10 °C/min. El intervalo de temperatura estudiado fue de 20 a 1000 °C. El consumo de  $\text{H}_2$  durante la reducción se cuantificó mediante el detector de conductividad térmica. Para realizar esta cuantificación, se utilizaron muestras con diferente contenido de  $\text{CuO}$ , 0 – 2% en peso, para obtener una curva de calibración y calcular el consumo de  $\text{H}_2$ . Estos datos se presentan en el Apéndice C.

### Capítulo 3.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Resumen

Los resultados de este capítulo muestran que el catalizador Au-32, con 0.32 % en peso de Au, presenta alta actividad y selectividad con respecto al catalizador Au-132, con 1.32% en peso de Au, en la oxidación preferencial de CO a temperaturas entre 80 y 130 °C, en presencia de H<sub>2</sub>, hasta 50%, en condiciones secas y húmedas con  $\lambda$  entre 1 y 2, en ausencia de CO<sub>2</sub>. Por otro lado, la temperatura donde alcanza la máxima actividad y selectividad el catalizador Au-132 es entre 60 y 100 °C, pero entre el 6 y 15% menor que el catalizador Au-32.

La adición de 22% CO<sub>2</sub> en la alimentación, se observa que, el intervalo de temperatura donde se tiene la máxima actividad, es decir, entre 80 y 130 °C, se incrementa aproximadamente 15 °C en todos los catalizadores, además se reduce en un 10% la actividad en el catalizador Au-32, pero la presencia de CO<sub>2</sub> no afecta la actividad de CeO<sub>2</sub>. Esto se debe a que la adsorción de CO<sub>2</sub> ocurre a temperaturas menores que 100 °C. También, el consumo de H<sub>2</sub> se incrementa en un 10% a temperaturas mayores a 120 °C, debido a que estas condiciones se favorece la oxidación de H<sub>2</sub> a alta temperatura en los catalizadores de Au. Además, se presenta el inicio de la reacción reversible del desplazamiento de gas de agua, a 200 °C, que causa un aumento en la concentración de CO.

Se identificaron problemas por transporte de masa, ya que al aumentar en 4 veces la velocidad espacial, la temperatura de máxima conversión disminuye 25 °C en el régimen de mayor velocidad, evidenciando problemas difusionales de los reactivos.

La fisisorción de N<sub>2</sub> muestra, en las isothermas de adsorción-desorción, el fenómeno de histéresis, relacionado con la presencia de mesoporos en los catalizadores. Además, a contenido de oro mayor que 0.6%, disminuye ligeramente el área superficial, lo cual sugiere que la acumulación de oro en la superficie de la ceria decrece el área del catalizador.

Los estudios de difracción de rayos X (DRX) de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> indican un aumento máximo del 8% en la constante de red de CeO<sub>2</sub>. Esto depende del contenido de oro. La máxima expansión de la red ocurre a contenidos de oro menores a 0.6%, una hipótesis para explicar esta expansión es que las especies de oro catiónico se introducen en la red cristalina del soporte. A medida que el contenido de oro aumenta este se acumula en la superficie del soporte formando nanopartículas de oro, por lo que la expansión de la red de la ceria es menor. Esto está relacionado con la actividad catalítica.

Los estudios de reflectancia difusa en la región de UV-visible en los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>, presentan el plasmón de superficie del oro, el cual depende de la cantidad de oro y esta relaciona con la presencia de nanopartículas. Sin embargo, se observó dicho plasmón en los catalizadores con contenido de Au mayor a 0.6%, caso contrario en los catalizadores con menor oro, los cuales no se observa. Por lo tanto, en estos catalizadores no hay evidencias de la presencia de nanopartículas y existe la posibilidad que solo contenga cationes de oro.

En los estudios de espectroscopía Raman se observa la formación de especies de superóxidos y peróxidos en la CeO<sub>2</sub>, cuando los catalizadores tienen contenido de oro menor al 0.6%, mientras que en los de mayor contenido, no se observa la formación de estas especies. Además se muestra que el número de vacancias libres en el soporte aumenta con

la presencia de oro, este resultado se obtuvo mediante un estudio cualitativo, donde se desarrollo la desconvolución de la banda asignada a la presencia de vacancias.

Con los estudios de Reducción a Temperatura Programada se demostró que el oro ayuda a que la difusión del oxígeno en la red de la ceria ocurra a menor temperatura, entre 250 y 300 °C. De estos estudios, se puede inferir la manera que en está disperso el oro en el soporte, dependiendo de la forma del pico donde se localiza la reducción de la muestra.

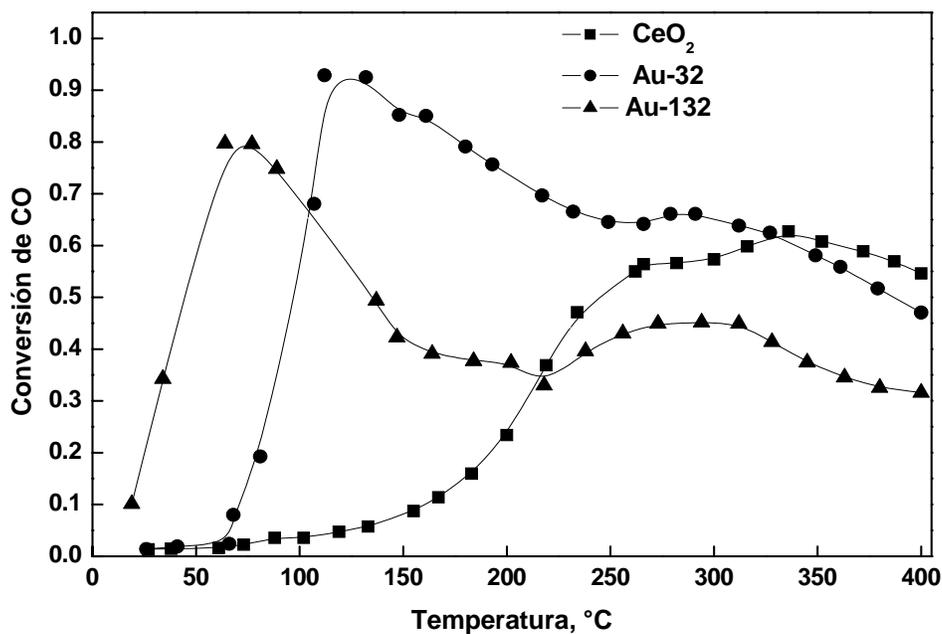
Como fue mencionado en el Capítulo 1, Hutchings et al. [39], lograron alcanzar una conversión de 99.5% y una selectividad de 50% a 80 °C, con 5% Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en presencia de 50% de H<sub>2</sub>, 22% de CO<sub>2</sub>, 10% de H<sub>2</sub>O y  $\lambda = 2$ . Estos autores argumentan que la actividad catalítica depende fuertemente del pretratamiento del catalizador, lo cual fue relaciona que la remoción de especies catiónicas de oro durante el pretratamiento provoca la formación de nanopartículas metálicas las cuales, son las responsables de la alta actividad. Sin embargo, los resultados que aquí se muestran indican claramente que los catalizadores con bajo contenido de oro son altamente activos en la oxidación preferencial de CO y que, además, para alcanzar la actividad y selectividad deseada en esta reacción, no sólo son necesarias las nanopartículas metálicas de oro, sino también especies catiónicas, Au<sup>n+</sup>, de este metal que puedan estar presentes en los catalizadores de oro.

### **3.1 Efecto de la concentración de O<sub>2</sub> en la Oxidación Preferencial de CO sobre Au/CeO<sub>2</sub>**

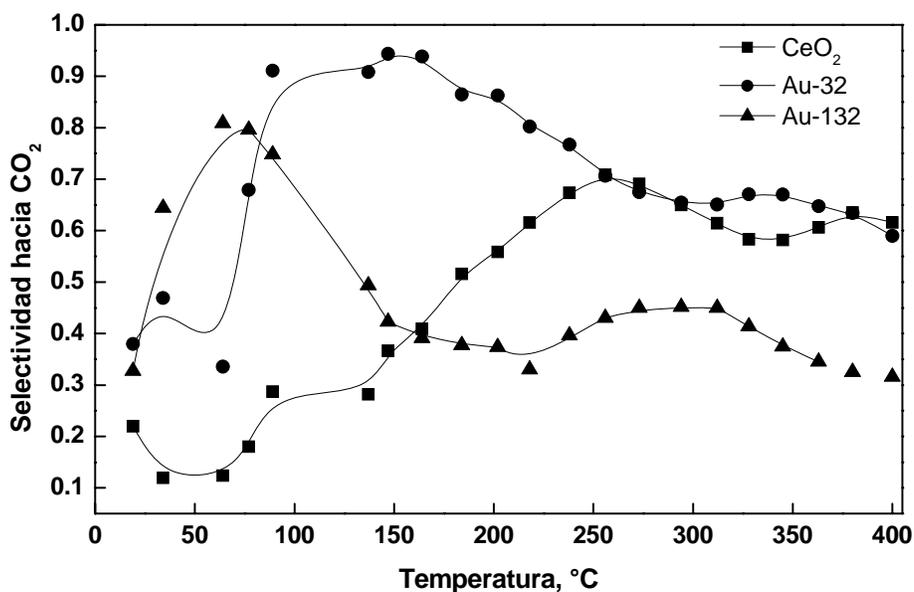
Los resultados de la evaluación catalítica en condiciones estequiométricas, es decir, a  $\lambda = 1$ , se presentan en las Figuras 3.1 y 3.2. Se puede observar en la Figura 3.1 que la ceria presenta pobre actividad entre 25 y 150 °C durante la oxidación preferencial de CO. Este intervalo de temperatura es el que, de acuerdo a Hutchings et al. [39], es el adecuado

para la purificación del gas de reformado por medio de la oxidación preferencial de CO para su posterior aplicación en celdas de combustible (ver Capítulo 1, sección 1.3, página 10). A 337 °C, la conversión alcanzada por CeO<sub>2</sub> fue 62% y la selectividad 65% (Figuras 3.1 y 3.2). Por otro lado, los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>, muestran gran actividad y selectividad en el intervalo de temperatura deseado. En particular, el catalizador Au-32 con 0.32 % en peso de Au, logró una conversión de 93% y selectividad de 95% a 110 °C. A estas condiciones, la selectividad obtenida fue mayor que el catalizador 5% Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reportado por Hutchings et al. [39]. En el caso del catalizador Au-132, con 1.32% en peso de Au, el máximo en conversión se presentó a menor temperatura, pero su conversión y selectividad fue menor; 81% de conversión y 83% de selectividad a 65 °C. Puede entonces decirse que, bajo condiciones estequiométricas y en ausencia de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> en la alimentación, los catalizadores Au-32 y Au-132 son altamente activos y selectivos en la oxidación preferencial de CO a baja temperatura y que la conversión y selectividad depende del contenido de oro ya que a contenido de Au mayor al 0.6%, la oxidación de H<sub>2</sub> se presenta a menor temperatura.

Al incrementar la concentración de O<sub>2</sub>, es decir al cambiar de  $\lambda = 1$  a  $\lambda = 2$ , se observó un aumento en la actividad (Figuras 3.3 y 3.4), alrededor del 8 % con respecto a la obtenida bajo condiciones estequiométricas. Esto se observó en todos los catalizadores, incluyendo en el soporte, sin afectar significativamente la temperatura donde se presentó la conversión máxima. Esto concuerda con lo observado por Oh et al. [18], Grisel et al. [34], Osuwan et al. [36] y Igarashi et al. [47], quienes, al utilizar catalizadores con metales nobles, Pt, Ru e incluyendo al oro, reportaron un incremento significativo en la actividad al aumentar la concentración de oxígeno en la alimentación. Además, estos autores reportan



**Figura 3.1.** Oxidación Selectiva de CO a temperatura programada, con  $\lambda = 1$ ; 35 % H<sub>2</sub>, 0% H<sub>2</sub>O y 0% CO<sub>2</sub>, sobre: ■ CeO<sub>2</sub>, ● 0.32-Au/CeO<sub>2</sub> y ▲ 1.32-Au/CeO<sub>2</sub>.

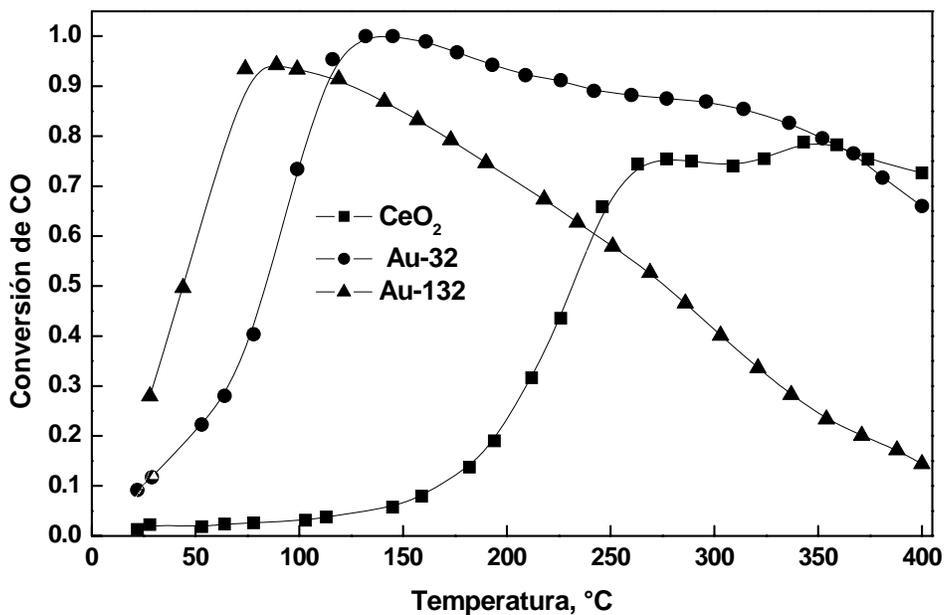


**Figura 3.2.** Selectividad hacia CO<sub>2</sub> en función de la temperatura con  $\lambda = 1$  y 35 % H<sub>2</sub>, 0% H<sub>2</sub>O y 0% CO<sub>2</sub>, sobre: ■ CeO<sub>2</sub>, ● 0.32-Au/CeO<sub>2</sub> y ▲ 1.32-Au/CeO<sub>2</sub>.

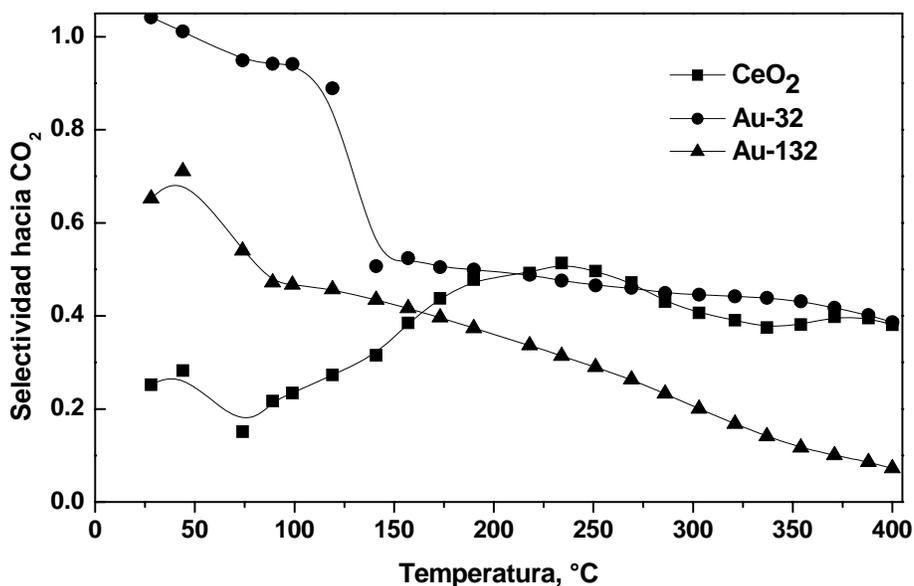
también una disminución en la selectividad al aumentar la concentración de oxígeno. Esta cae prácticamente en 45%, al igual que lo observado en nuestros resultados. Esto se debe a que el exceso de oxígeno causa mayor consumo de  $H_2$ . Esta tendencia la reportaron también Grisel et al. [34] y Osuwan et al [36], al evaluar catalizadores de Au soportado en óxidos mixtos.

Como se observa en las Figuras 3.1 y 3.3, después del máximo en conversión, se observa una disminución continua en la actividad catalítica. Es decir, desde aproximadamente  $130\text{ }^\circ\text{C}$  en adelante. Esto se debe a que, sobre los catalizadores  $Au/CeO_2$ , la oxidación de  $H_2$  inicia a aproximadamente  $125\text{ }^\circ\text{C}$ , esto puede observarse en los resultados obtenidos durante la oxidación de  $H_2$  (Figura 3.5). El oro entonces provoca que la oxidación de CO ocurra preferentemente a temperaturas menores que  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . También, a temperaturas mayores que  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , se presenta la reacción reversible de desplazamiento de gas de agua (DGAR) (Figura 3.6), provocando la disminución en la oxidación de CO, por la generación de este y, como puede observarse en la Figura 3.6, no importa si hay CO en la alimentación del efluente, esta situación no altera el inicio de DGAR, a  $252\text{ }^\circ\text{C}$ .

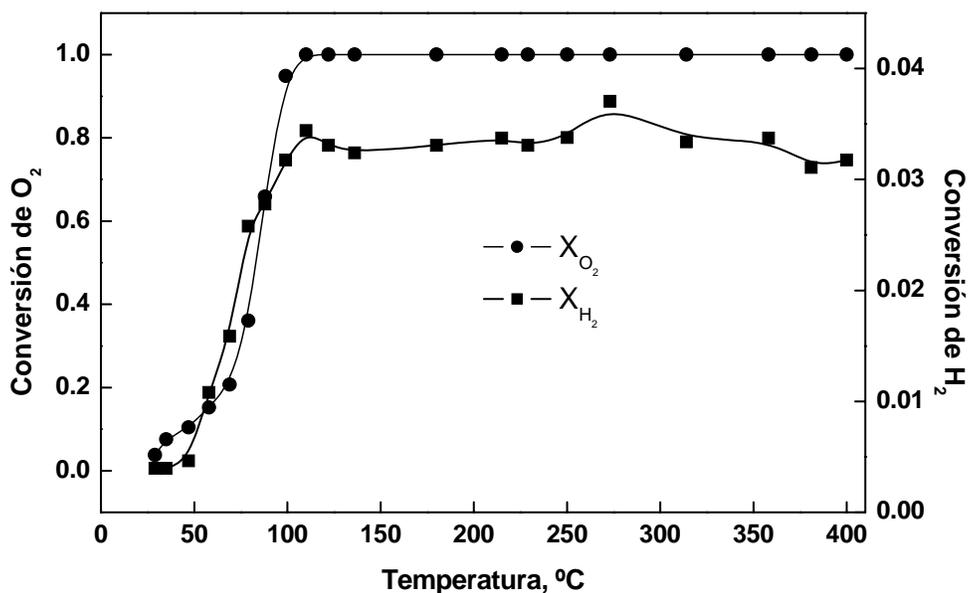
Estas dos reacciones paralelas, oxidación de  $H_2$  y DGAR, presentes en la PROX de CO alteran la selectividad (Figura 3.2 y 3.4) ya que el consumo de oxígeno ya no se debe solo a la oxidación de CO, sino que la selectividad cambia hacia la oxidación de  $H_2$  y la formación de CO por DGAR. Entonces, el aumento en la concentración de oxígeno provoca que la actividad de todos los catalizadores durante la oxidación de CO a baja temperatura, aumente un 10%, pero la selectividad disminuye un 45%. Probablemente se deba al aumento en la velocidad de adsorción de oxígeno en los sitios activos.



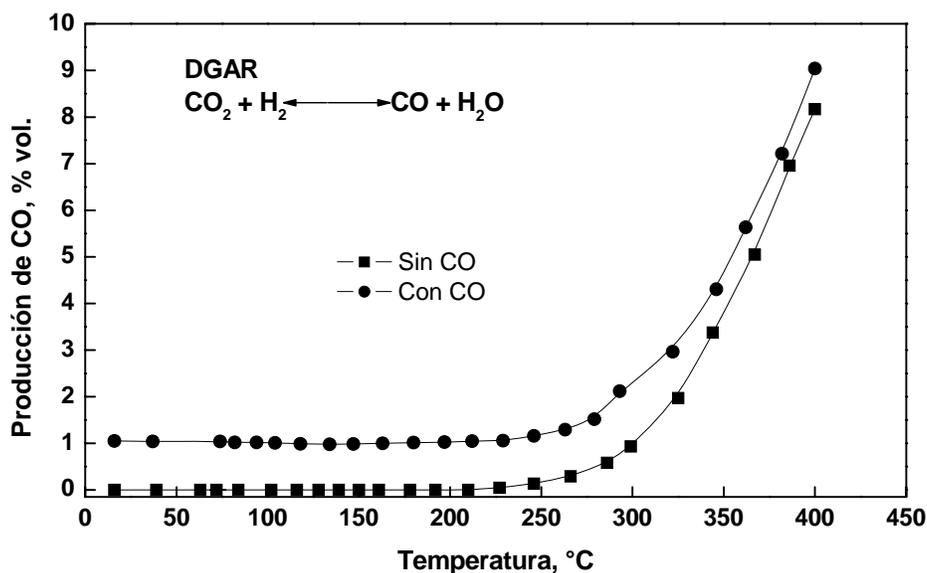
**Figura 3.3.** Oxidación Selectiva de CO a temperatura programada, con  $\lambda = 2$ , 35 % H<sub>2</sub>, 0% H<sub>2</sub>O y 0% CO<sub>2</sub>, sobre: ■ CeO<sub>2</sub>, ● 0.32-Au/CeO<sub>2</sub> y ▲ 1.32-Au/CeO<sub>2</sub>.



**Figura 3.4.** Selectividad hacia CO<sub>2</sub> en función de la temperatura con  $\lambda = 2$ , 35 % H<sub>2</sub>, 0% H<sub>2</sub>O y 0% CO<sub>2</sub>, sobre: ■ CeO<sub>2</sub>, ● 0.32-Au/CeO<sub>2</sub> y ▲ 1.32-Au/CeO<sub>2</sub>.



**Figura 3.5.** Oxidación de H<sub>2</sub> sobre el catalizador Au-32, en ausencia de CO y CO<sub>2</sub>, con 1% O<sub>2</sub>, 50 % H<sub>2</sub>, 0% H<sub>2</sub>O. ● Conversión de O<sub>2</sub>; ■ Conversión de H<sub>2</sub>.



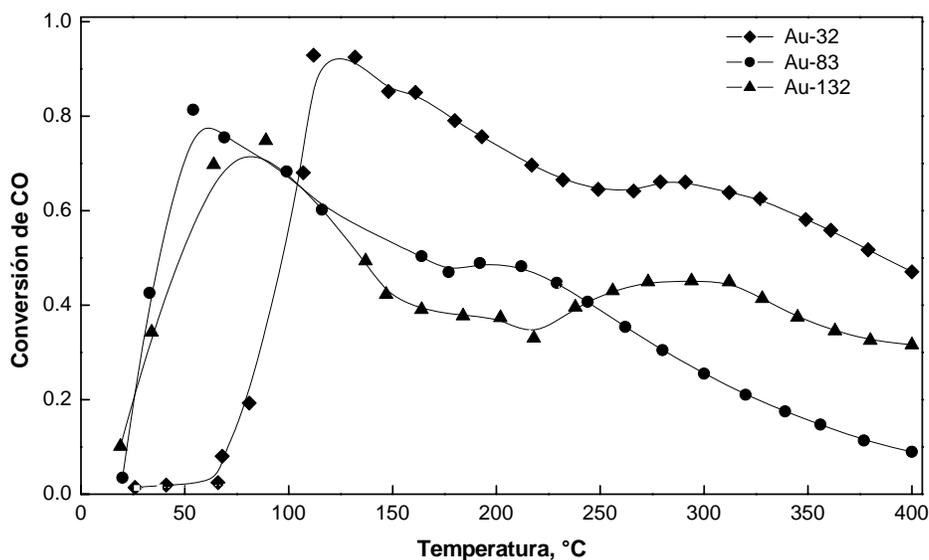
**Figura 3.6.** Reacción reversible de desplazamiento de agua (DGAR) sobre el catalizador Au-32, en presencia (1% CO, ●) y en ausencia (■) de CO, con  $\lambda = 2$ , 50% H<sub>2</sub>, 0% H<sub>2</sub>O y 22% CO<sub>2</sub>.

### **3.2 Efecto del contenido de oro en la actividad de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>**

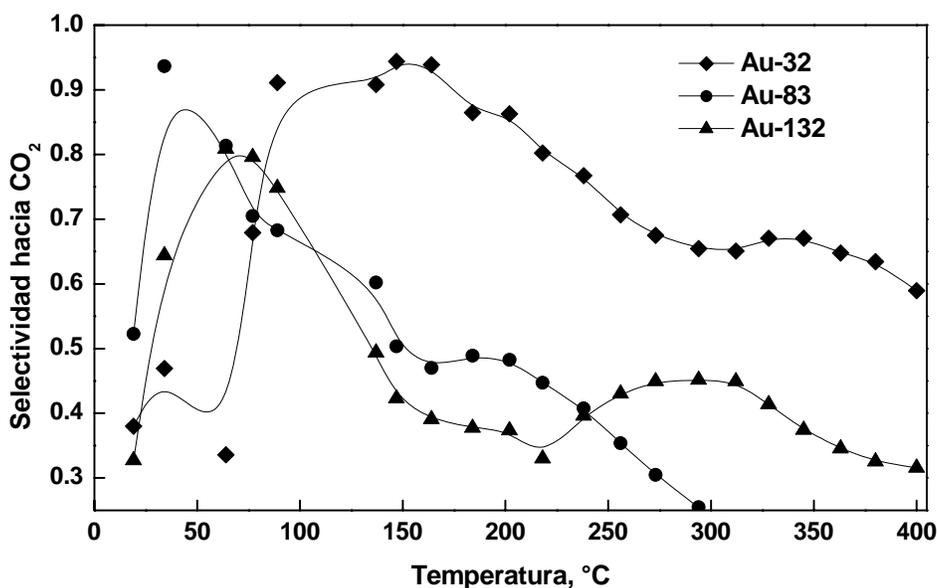
El efecto que tiene el contenido de oro en la actividad y selectividad de los catalizadores se presenta en las Figuras 3.7 y 3.8, con  $\lambda = 1$ . Se puede observar que el catalizador Au-32 presenta mayor actividad en el intervalo de interés, entre 80 y 130 °C, mientras que los catalizadores Au-83 y Au-132 tienen su máxima actividad a menos de 90 °C. Por lo tanto al incrementar el contenido de oro la actividad y la selectividad decrece alrededor del 15%. Además, la oxidación de H<sub>2</sub> se presentan a mayor temperatura en los catalizadores con contenidos de Au menor al 0.6%. En la figura 3.9, se puede observar que a medida que el porcentaje de Au aumenta la temperatura donde se presenta la mayor conversión en los catalizadores disminuye, sugiriendo que la presencia de Au aumenta la actividad a temperaturas menores a 100 °C. Hernández et al. [48, 49] estudiaron el efecto del contenido de oro en la oxidación de CO en los catalizadores Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au/TiO<sub>2</sub>. Cabe señalar que este es el primer estudio que se realiza para conocer el efecto del contenido de oro en la actividad y selectividad en los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> para la oxidación preferencial de CO.

### **3.3 Efecto de la concentración de H<sub>2</sub> en la actividad de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>**

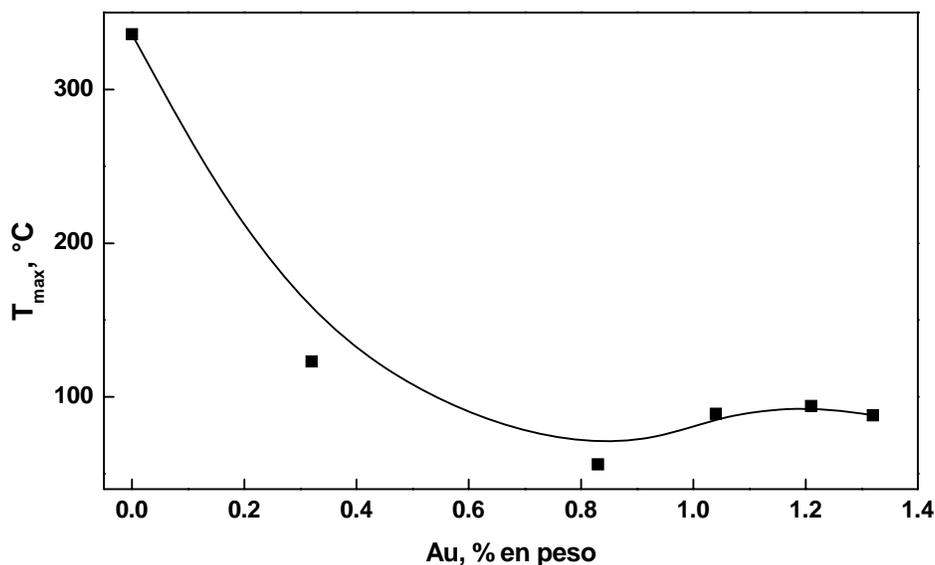
El efecto que tiene la concentración de H<sub>2</sub> se estudio sobre el catalizador Au-32, debido a que presentó mayor actividad y selectividad entre 80-130 °C que el catalizador de Au-132, en condiciones secas y con  $\lambda = 2$ . Se encontró que al aumentar la concentración de H<sub>2</sub>, de 5% a 50% disminuye la temperatura de ignición de CO en 55 °C (Figura 3.10). Además disminuye la oxidación de H<sub>2</sub>, de 36 a 2%, conforme se aumentó la concentración de H<sub>2</sub>. En la literatura existen reportes contradictorios; Kalich et al. [31] reportaron que el aumento en la concentración de H<sub>2</sub> disminuye la temperatura de ignición de la oxidación de



**Figura 3.7** Efecto del contenido de oro en la actividad de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> con  $\lambda = 1$ , 35% H<sub>2</sub>, 0% H<sub>2</sub>O y 0% CO<sub>2</sub>. ◆ 0.32-Au/CeO<sub>2</sub>, ● 0.83-Au/CeO<sub>2</sub> y ▲ 1.32-Au/CeO<sub>2</sub>.



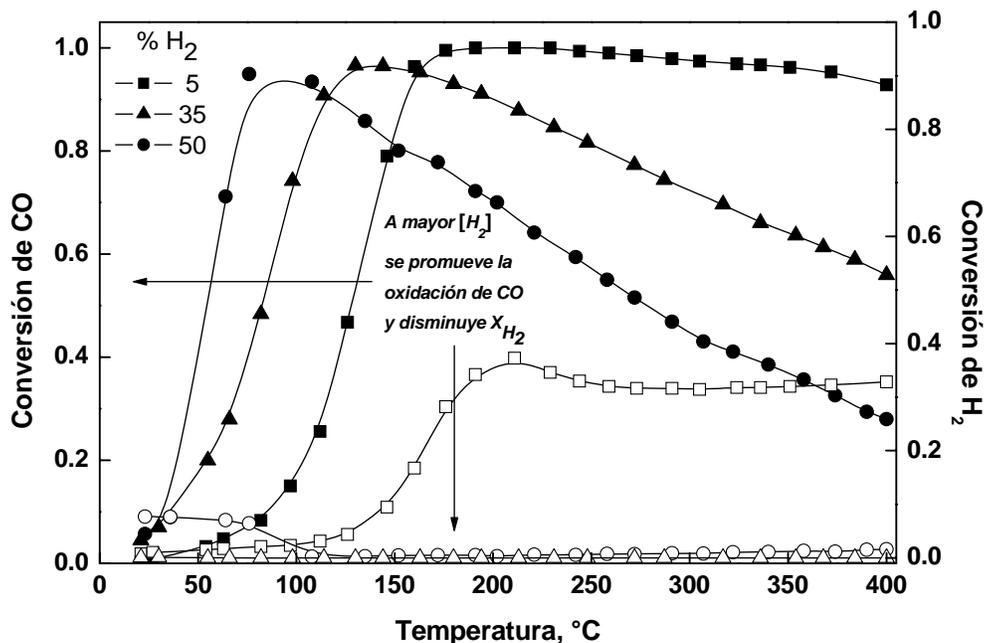
**Figura 3.8** Efecto del contenido de oro en la selectividad de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> con  $\lambda = 1$ , 35% H<sub>2</sub>, 0% H<sub>2</sub>O y 0% CO<sub>2</sub>. ◆ 0.32-Au/CeO<sub>2</sub>, ● 0.83-Au/CeO<sub>2</sub> y ▲ 1.32-Au/CeO<sub>2</sub>.



**Figura 3.9** Efecto del contenido de oro en la temperatura donde se presenta la máxima conversión en los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> con  $\lambda = 1$ , 35% H<sub>2</sub>, 0% H<sub>2</sub>O y 0% CO<sub>2</sub>. ◆ 0.32-Au/CeO<sub>2</sub>, ● 0.83-Au/CeO<sub>2</sub> y ▲ 1.32-Au/CeO<sub>2</sub>.

CO en 30 °C utilizando Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador, mientras que Kim et al. utilizando Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [19] mencionan que no hay ningún efecto de la concentración de H<sub>2</sub> en la actividad durante la PROX de CO.

En cuanto al oro, Nieuwenhuys et al. [34, 35], reportaron que la actividad decrece con el exceso de H<sub>2</sub>, salvo algunas excepciones y, en trabajos posteriores, Rossignol et al. [38] obtienen una disminución significativa en la temperatura de ignición. Sin embargo, aunque no se tiene todavía una explicación definitiva sobre la relación entre la temperatura de ignición y la concentración de H<sub>2</sub>, los resultados aquí mostrados indican claramente un efecto benéfico en la oxidación preferencial de CO al incrementar la concentración de H<sub>2</sub>, es decir, se favorece la oxidación de CO y disminuye la conversión de H<sub>2</sub>.



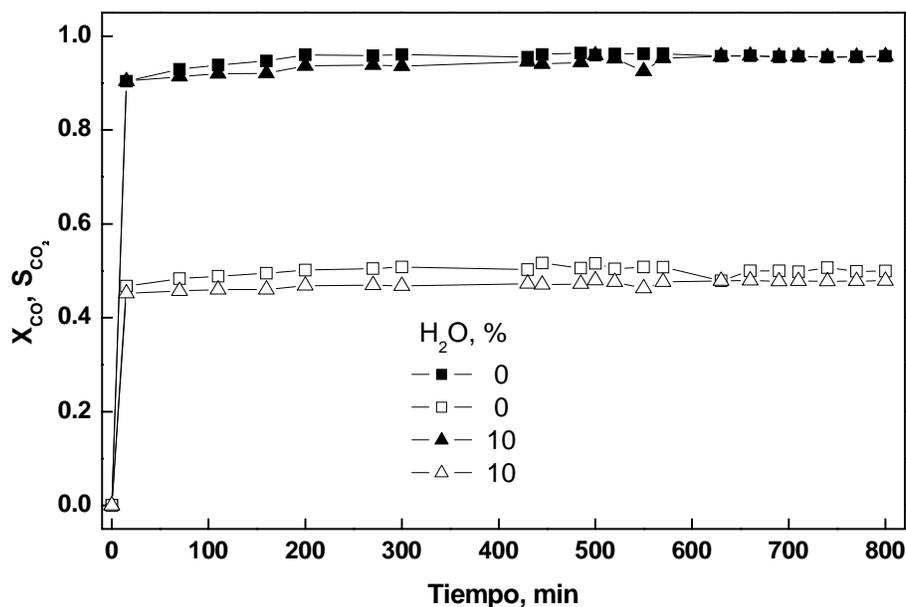
**Figura 3.10.** Efecto de la concentración de H<sub>2</sub> en la oxidación de CO en el catalizador Au-32, con  $\lambda = 2$  y 5-50% H<sub>2</sub>. ▲, ■, ● Conversión CO; ○, □, △ Conversión H<sub>2</sub>

### 3.4 Efecto del H<sub>2</sub>O en la actividad de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>

El efecto de H<sub>2</sub>O se estudió con el catalizador más activo, Au-32, con  $\lambda = 2$ , 50% H<sub>2</sub> y 10% H<sub>2</sub>O, a tiempos cortos, alrededor de 13 h (Figura 3.11), a 125 °C. Se encontró que no ocurre desactivación del catalizador durante el periodo de reacción utilizado, con concentraciones de hasta 10% de H<sub>2</sub>O en la alimentación. La conversión y selectividad se mantuvieron prácticamente igual durante la prueba, es decir 97 y 51% respectivamente.

Se demuestra que el agua no participa en la reacción, aunque estos resultados no están de acuerdo con lo reportado por Haruta et al. [3], quien menciona que el agua aumenta la actividad del catalizador. Caso contrario a lo que posteriormente reportaron Nieuwenhuys et al. [34, 35], quienes observaron una desactivación reversible al adicionar H<sub>2</sub>O. Mas recientemente Kim et al. [19] confirman lo aquí observado, es decir, que la

presencia de H<sub>2</sub>O en la alimentación, no tiene ningún efecto en la actividad catalítica. Entonces, H<sub>2</sub>O no participa en la reacción.

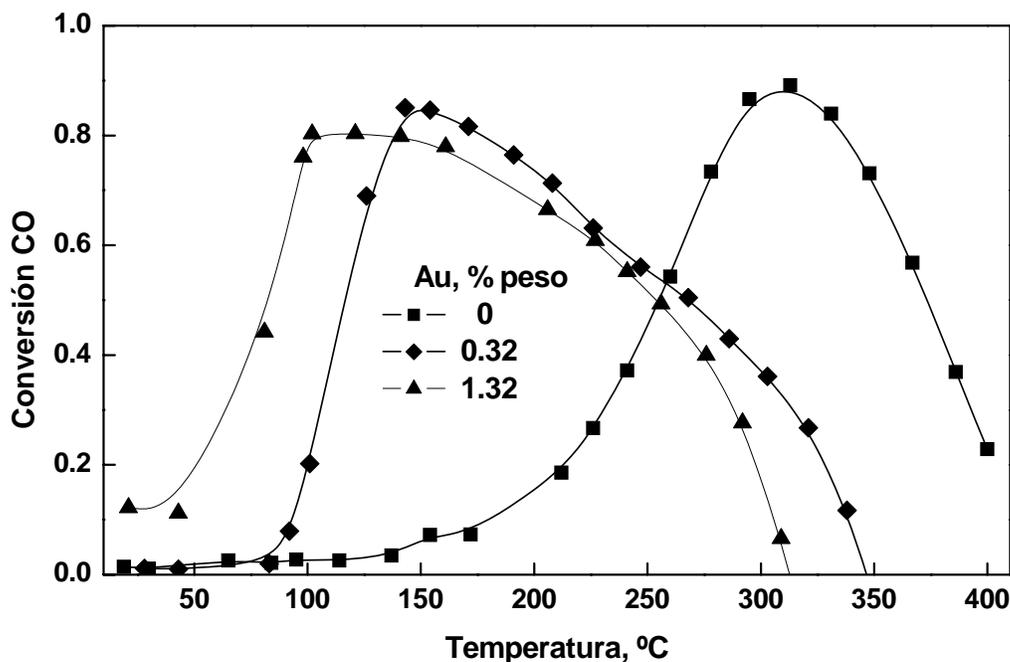


**Figura 3.11.** Efecto del agua en la oxidación de CO con velocidad espacial de 12000 h<sup>-1</sup> a 125 °C, en el catalizador Au-32 con  $\lambda = 2$ , 50% H<sub>2</sub> y 0-10% H<sub>2</sub>O. ■, ▲ Conversión de CO; □, Δ Selectividad CO<sub>2</sub>

### 3.5 Efecto del CO<sub>2</sub> en la Oxidación Preferencial

En el estudio del efecto del CO<sub>2</sub> en los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub>, se utilizó una mezcla que contiene 50% H<sub>2</sub>, 22% CO<sub>2</sub> y  $\lambda = 2$ , en condiciones secas. Se observó que la actividad decrece (Figura 3.12) en todos los catalizadores, alrededor de 12%, en comparación con la actividad de los catalizadores en ausencia de CO<sub>2</sub> (Figura 3.3.), excepto CeO<sub>2</sub>. Además de presentarse un incremento de 15 °C en la temperatura donde se presenta la máxima conversión, y la selectividad decrece 5% (Figura 3.13). Esto debido a que el CO<sub>2</sub> se adsorbe fácilmente en las partículas de Au a temperaturas menores que 100 °C, impidiendo, así, que el CO se fije en los sitios activos, provoca la disminución en actividad.

Este efecto negativo también fue observado por Avgouropoulos [26] y Luengnaruemitchai et al. [36], los cuales utilizaron CuO y Au/CeO<sub>2</sub>, respectivamente.



**Figura 3.12.** Efecto del CO<sub>2</sub> en la actividad de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> con  $\lambda = 2$ , 50% H<sub>2</sub> y 22% CO<sub>2</sub>, ■ CeO<sub>2</sub>, ◆ 0.32-Au/CeO<sub>2</sub> y ▲ 1.32-Au/CeO<sub>2</sub>.

Para verificar la adsorción preferente de CO<sub>2</sub> a menos de 100 °C y dado que la presencia de CO<sub>2</sub> afecta el funcionamiento del catalizador, se evaluó el catalizador Au-32 con 20% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O,  $\lambda = 2$  y 50% H<sub>2</sub> (Figura 3.14). Los resultados indican que al remover el CO<sub>2</sub>, la conversión regresa a su valor original, y al aumentar la temperatura se incrementa la actividad, debido a la desorción de CO<sub>2</sub> a alta temperatura y además no se observan cambios estructurales en el catalizador. Por lo tanto ocurre desactivación reversible o inhibición durante la oxidación de CO en presencia de CO<sub>2</sub>, lo cual fue reportado por Hernández et al. [50].

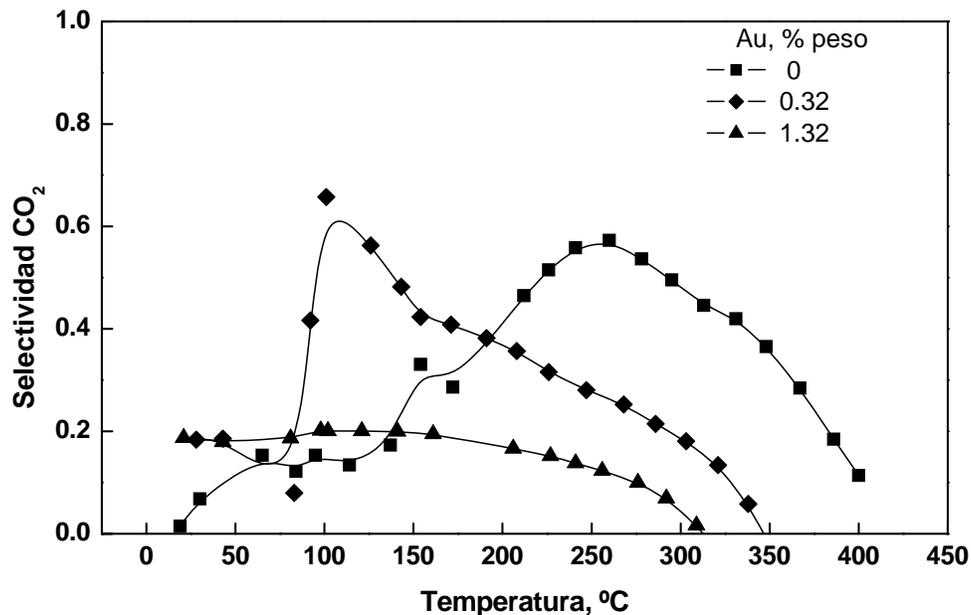


Figura 3.13. Efecto en la selectividad al adicionar CO<sub>2</sub> con  $\lambda = 2$ , 50% H<sub>2</sub> y 22% CO<sub>2</sub>, ■ CeO<sub>2</sub>, ◆ 0.32-Au/CeO<sub>2</sub> y ▲ 1.32-Au/CeO<sub>2</sub>.

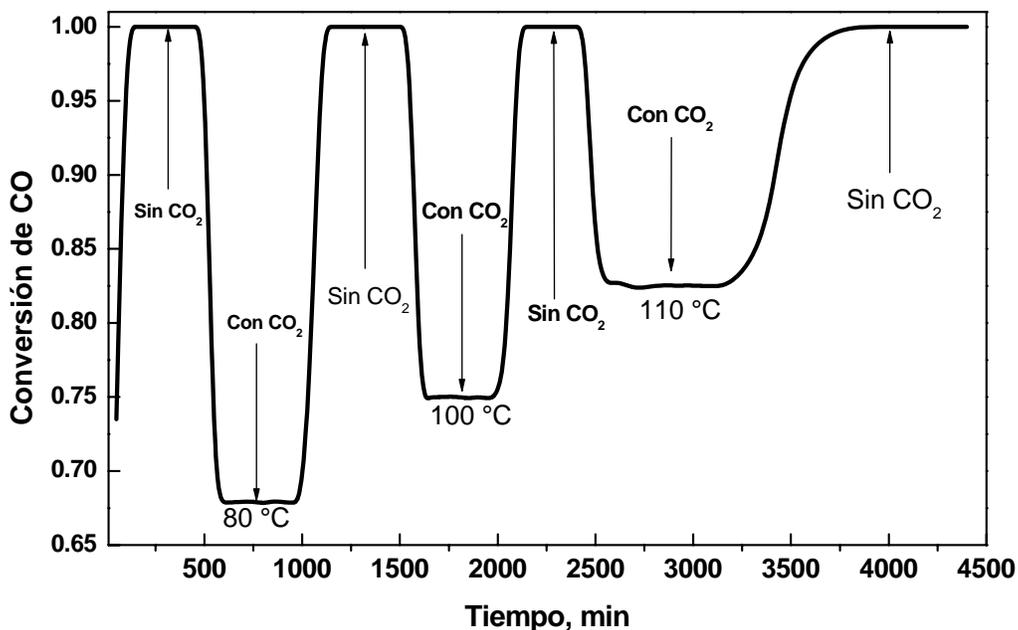
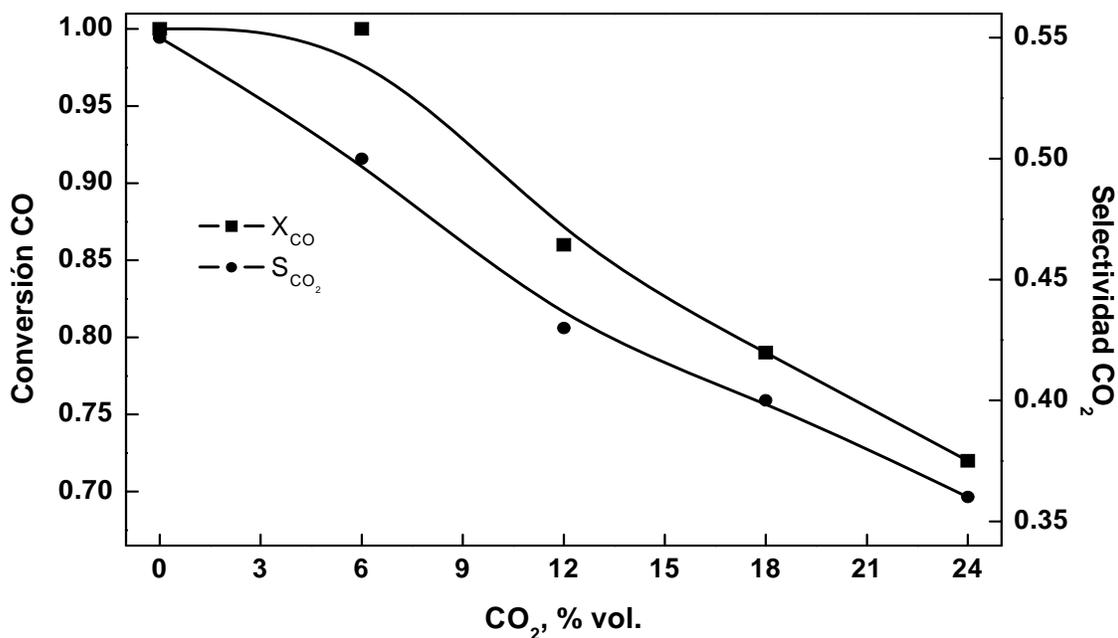


Figura 3.14 Inhibición en la Oxidación Selectiva de CO, provocada por la adición de 20% CO<sub>2</sub>, con  $\lambda = 2$ , 50% H<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O en el catalizador Au-32.

Por otro lado, un estudio sobre el efecto en la concentración de CO<sub>2</sub> en la actividad y selectividad (Figura 3.15), en el catalizador Au-32, revela que a partir de una concentración mayor al 8% de CO<sub>2</sub>, tanto la actividad como la selectividad decrecen de como resultado de la competencia entre el CO y CO<sub>2</sub> por los sitios activos a baja temperatura, siendo la adsorción de CO<sub>2</sub> es mayor. Cabe señalar que este es el primer resultado no ha sido reportado hasta el momento. El efecto inhibitor que tiene el CO<sub>2</sub> en los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> durante la reacción de PROX de CO, se presenta a concentraciones mayores al 8% entre 80 – 130 °C.



**Figura 3.15.** Efecto de la concentración de CO<sub>2</sub> en la oxidación de CO en el catalizador Au-32, con  $\lambda = 2$ , 50% H<sub>2</sub> y 0-24% CO<sub>2</sub>, ■ Conversión de CO, ▲ Selectividad CO<sub>2</sub>

### 3.6 Problemas por la presencia de fenómenos de transporte

Con el propósito de conocer los problemas derivados por transporte de masa, se evaluó el catalizador Au-32 a velocidades espaciales de 12 000 y 50 000 h<sup>-1</sup>, con  $\lambda = 2$  y 50% H<sub>2</sub>, en ausencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Al aumentar la velocidad espacial se obtiene prácticamente la misma conversión, 99%, y selectividad, 50%, pero a menor temperatura (Figura 3.16 y Figura 3.17). Esto se debe a que la adsorción de O<sub>2</sub> es el paso limitante en la reacción, esta afirmación está hecha con base en los estudios cinéticos realizados por Kahlich et al. [21] y en base a lo mencionado por Bond [5] en 1970, quienes concluyen que el oro puro no adsorbe O<sub>2</sub> a temperatura ambiente. Además, nuestros resultados están de acuerdo con lo reportado por Korotkikh et al. [25], los cuales mencionan que la velocidad espacial no afecta en la conversión de CO. Entonces los resultados aquí presentados revelan que el incremento la velocidad espacial ayuda a disminuir la resistencia al transporte de masa de los reactivos hacia los sitios activos del catalizador.

En este capítulo, se puede notar que los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> son activos a temperaturas menores que 130 °C, logrando una conversión de 99% y una selectividad de 52%, en ausencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, encontrando además, que al aumentar la concentración de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, se promueve la oxidación de CO, aumentando la actividad, disminuyendo la temperatura de ignición e inhibiendo la oxidación de H<sub>2</sub>, siendo el catalizador más activo Au-32. Además, este catalizador es activo en presencia de 10 % H<sub>2</sub>O, pero, con 22% CO<sub>2</sub>, se observa una disminución de la actividad, debido a un efecto de inhibición y no a una desactivación irreversible del catalizador, por otro lado, se observó que el catalizador es tolerante a la presencia de CO<sub>2</sub>, hasta a una concentración máxima de 8% CO<sub>2</sub>.

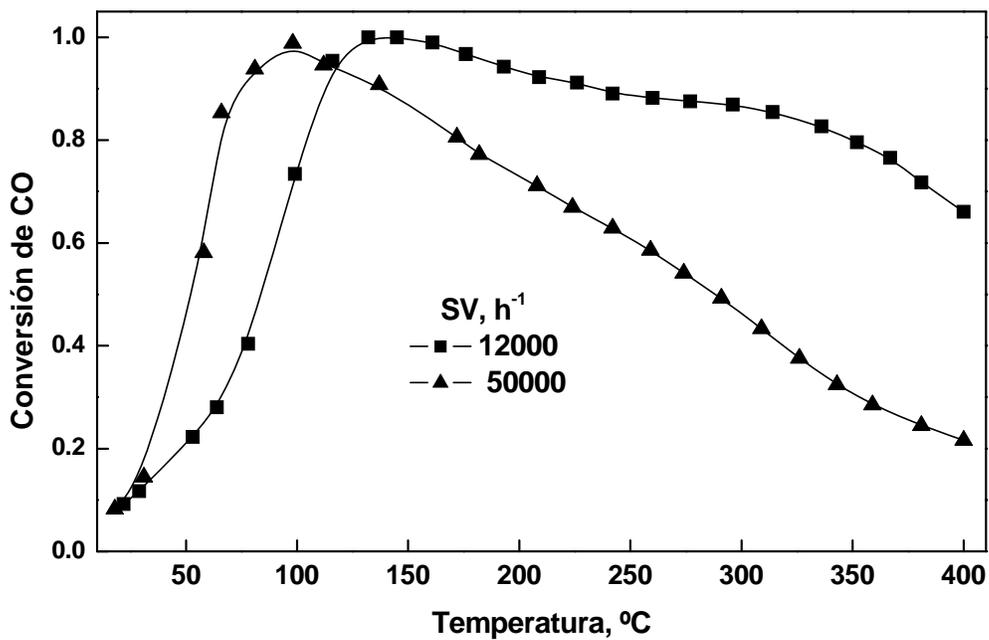


Figura 3.16. Efecto de la velocidad espacial en la actividad catalítica del catalizador Au-32, con  $\lambda = 2$  y 35% H<sub>2</sub>, ■ 12000 h<sup>-1</sup>, ▲ 50000 h<sup>-1</sup>

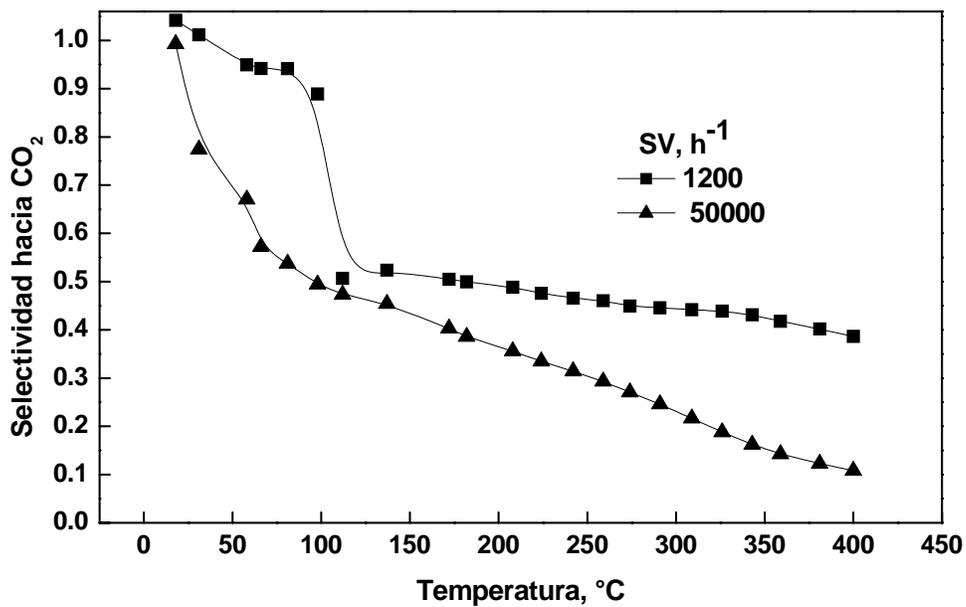


Figura 3.17. Efecto de la velocidad espacial en la selectividad del catalizador Au-32 con  $\lambda = 2$  y 35% H<sub>2</sub>, ■ 12000 h<sup>-1</sup>, ▲ 50000 h<sup>-1</sup>

En la Tabla 3.1, se comparan los resultados del catalizador Au-32 y los obtenidos por Hutchings et al. [39], a las mismas condiciones, es decir, 0.9% CO,  $\lambda = 2$ , 50% H<sub>2</sub>, 4.7% H<sub>2</sub>O, 22% CO<sub>2</sub> y una velocidad espacial de 12000 h<sup>-1</sup>:

**Tabla 3.1** Comparación de los resultados obtenidos durante la PROX de CO sobre Au/CeO<sub>2</sub> (este trabajo) y Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hutchings et al. [39])

Catalizador	% Au, peso	$X_{CO}$	$S_{CO_2}$	T, °C
Au/CeO <sub>2</sub>	0.32	83	42	110
Au/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	99.8	51	80

Se puede observar, que nuestro catalizador es menos activo que el reportado en la literatura debido a que el catalizador Au-32 solo es tolerante a una concentración de 8% de CO<sub>2</sub>, una de las metas a futuro sería lograr que la concentración de CO<sub>2</sub> disminuya hasta al menos 8% antes de que esta corriente llegue a la etapa de la oxidación preferencial o bien, investigar la adición de otro componente al catalizador que adsorba preferentemente al CO<sub>2</sub> y deje libre los sitios activos de oro para que se lleve a cabo la reacción de CO y se logre purificar la corriente rica en H<sub>2</sub>.

Con la ayuda de la caracterización de los catalizadores por diferentes técnicas se podrá dar una explicación de la inusitada actividad del catalizador Au-32 debido a que el oro en bajos contenidos puede provocar cambios en la estructura del soporte y así tener mayor actividad respecto al catalizador Au-132.

## **Caracterización de los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub>**

### **3.7 Adsorción Física**

Las isothermas de adsorción del soporte y de todos los catalizadores fueron del tipo IV y semejantes en forma a la de CeO<sub>2</sub> (Figura 3.18). La histéresis presente en las isothermas indica la presencia de mesoporos y con base en la literatura se puede mencionar que se tienen poros de forma esférica [51]. La Tabla 3.2 muestra el contenido de oro, el área BET, el volumen y el radio promedio de poro para los catalizadores preparados. Se puede observar que el valor de estas propiedades se modifica ligeramente por la adición del oro con respecto a CeO<sub>2</sub>. Esto, sin embargo, depende del contenido de oro. Por ejemplo, para el catalizador Au-132, la modificación es insignificante con respecto a CeO<sub>2</sub>, debido posiblemente a que las partículas de oro se encuentran en la superficie de la ceria. En tanto que para los catalizadores con contenido de Au inferior a 1.32 % en peso, Au-11 a Au-104, el área BET y el volumen promedio de poro aumentan. El mayor incremento se obtiene con el catalizador Au-32, es decir, con el catalizador con mayor actividad.

Por lo tanto, la adición de oro tiene un efecto en la estructura del soporte, provocando que se cambien algunas propiedades, pero esta modificación solo se presenta hasta un porcentaje de oro menor a 0.6%.

### **3.8 Difracción de Rayos X**

La ceria es un óxido con estructura tipo fluorita, Figura 3.19, así como la zirconia (ZrO<sub>2</sub>), la estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (fcc), en la cual cada ion metálico trivalente está rodeado por ocho iones O<sup>2-</sup> que se encuentran en los vértices, con una constante típica de red cristalina de  $a_0 = 5.40 \text{ \AA}$  [40, 52-54]. Es común que durante la síntesis de los catalizadores se forman vacancias de oxígeno las cuales, según Calvino et al.

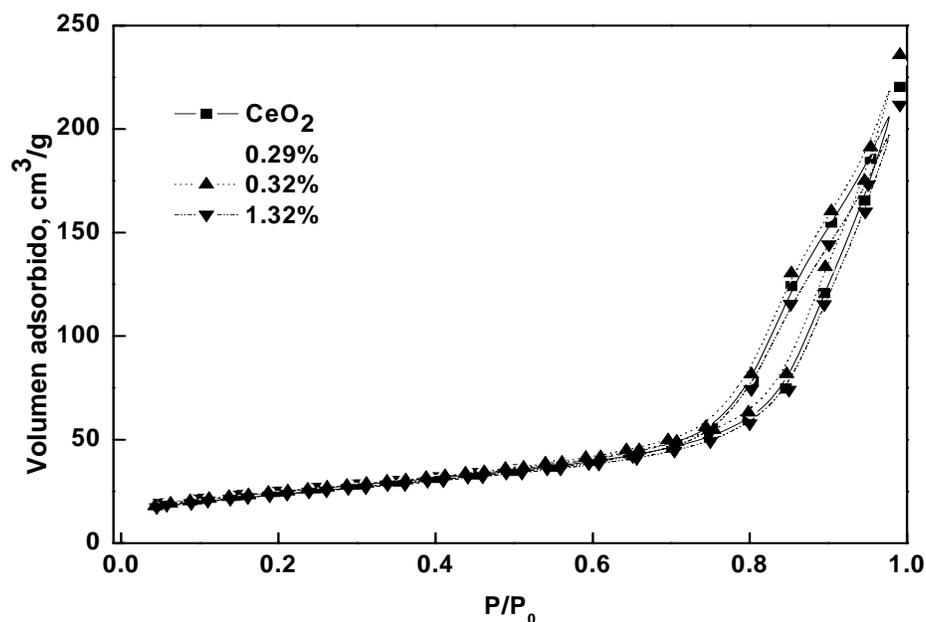


Figura 3.18. Isotherma de adsorción-desorción de los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub>,

Tabla 3.2. Resumen de las características texturales de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>

Catalizador	Au, % en peso	Área BET, m <sup>2</sup> /g	V <sub>p</sub> , cm <sup>3</sup> /g	R <sub>p</sub> , Å
CeO <sub>2</sub>	0	82	0.1428	167.6
Au-11	0.11	84	0.1483	168.5
Au-29	0.29	87	0.1510	168.8
Au-32	0.32	88	0.1539	169.1
Au-83	0.82	86	0.1450	169.1
Au-104	1.04	83	0.1385	169.2
Au-121	1.21	83	0.1353	169.3
Au-132	1.31	82	0.1346	169.6.

[55], dependen de la temperatura de reducción, la dispersión del metal o la naturaleza de la sal precursora del metal utilizada durante la síntesis de los catalizadores. Debido a la movilidad y alta concentración de vacancias de oxígeno, estas se involucran en el mecanismo redox de la ceria [41, 53-55]. Esto es común cuando la ceria se dopa con iones divalentes o trivalentes [53, 54], que posteriormente juegan un papel importante en la actividad catalítica [40, 41, 53-55].

En la Figura 3.20, se muestran los patrones de difracción de Rayos X (DRX) de la ceria y los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>. Donde se puede observar que es imposible identificar algún pico que indique la presencia del oro. Esto es debido al bajo contenido de Au en los catalizadores. En el caso de que se tuviese mayor cantidad de oro, o que se encontrara sinterizado en forma de cristales grandes, el patrón de difracción podría presentar un pico alrededor de los 38° en 2θ, el cual indicaría la presencia de cristales oro en las muestras. Los picos característicos de la ceria se encuentra en 28.5°, reflexión (1 1 1), 33.1° (2 0 0), 47.5° (2 2 0), 56.33° (3 1 1) y 59.1° (2 2 2) y se observaron en los patrones de DRX de todos los catalizadores.

Sin embargo, se observó un corrimiento en el pico de CeO<sub>2</sub> con respecto al contenido de Au, por lo que se estudió el efecto del contenido de oro en el parámetro de red de la ceria. Se utilizó un patrón de grafito para corrección de los patrones, el cual presenta un pico alrededor de los 26.5°, Figura 3.21. Los difractogramas se analizaron en el intervalo donde se encuentra el pico más representativo de la ceria, es decir, de 25 < 2θ < 30°.

Estos resultados indicando una expansión en la red en los catalizadores de oro. Este incremento en el parámetro de la red probablemente este relacionado con la posibilidad de que el oro catiónico, Au<sup>+3</sup> con radio de 0.099 nm, se introduzca dentro de la estructura ó que exista Ce<sup>+3</sup> en la ceria, esta hipótesis fue sugerida por el grupo de Saltsburg et al. [37].

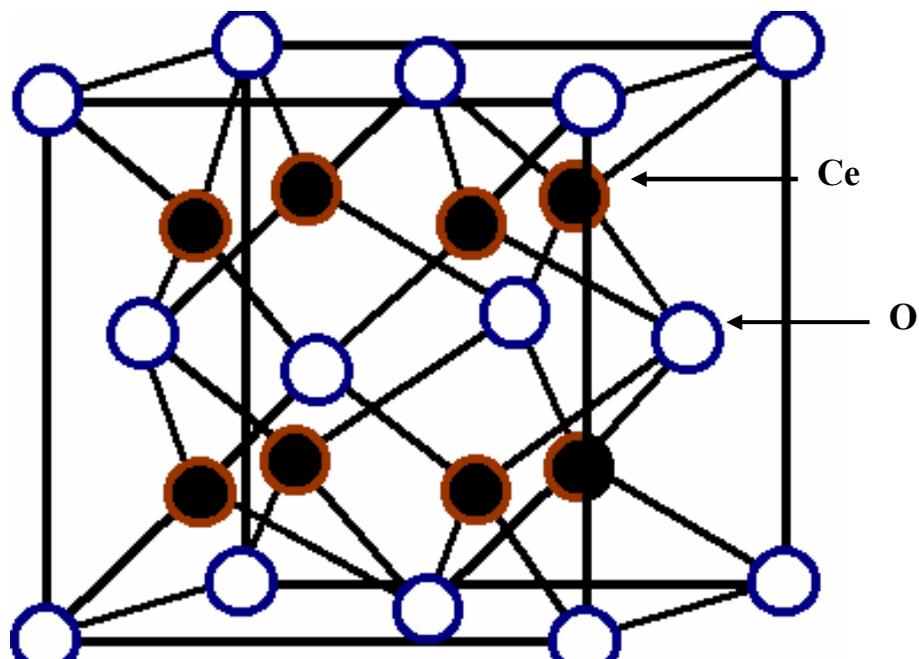


Figura 3.19. Estructura centrada en las caras de CeO<sub>2</sub>, del tipo flourita.

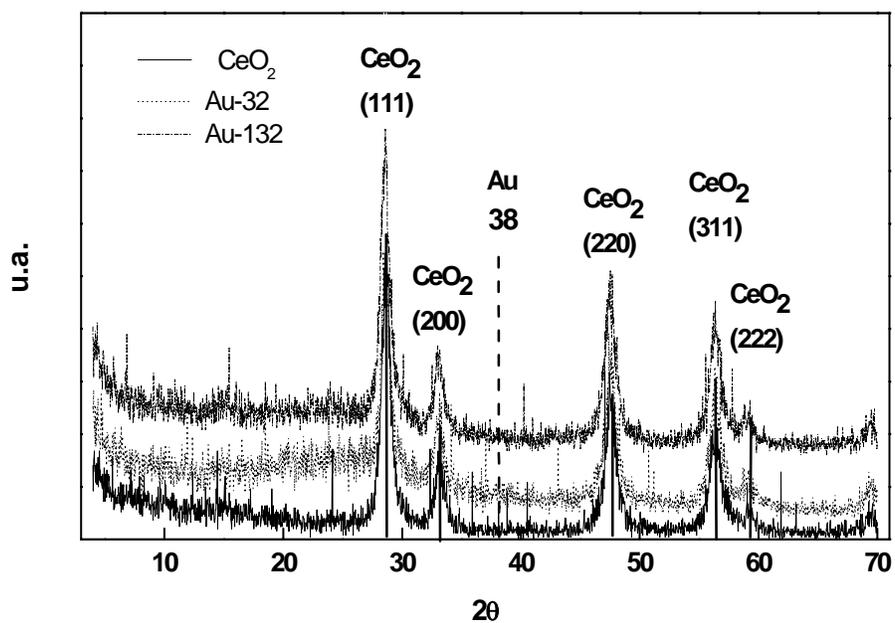
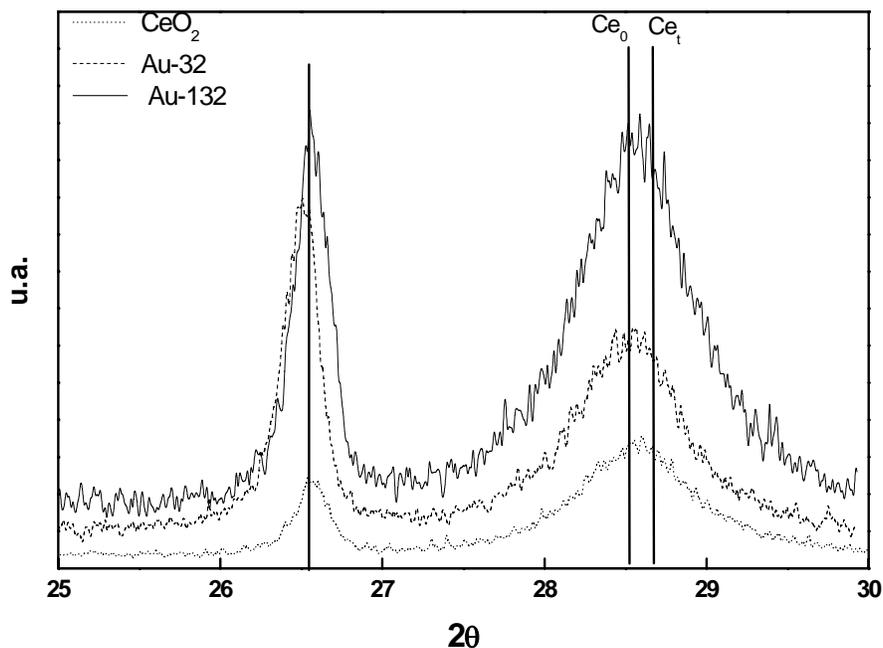
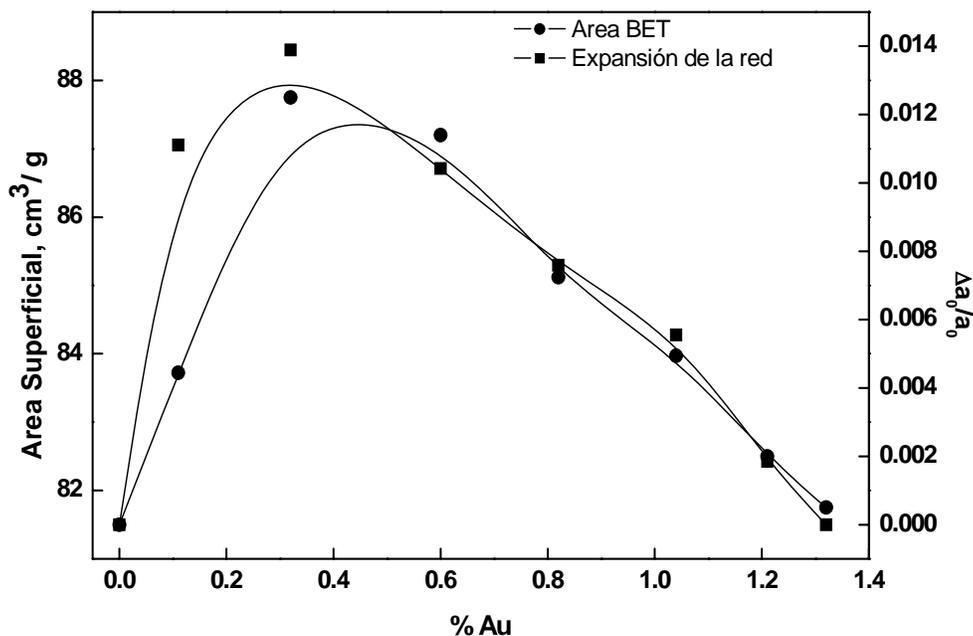


Figura 3.20 Patrones de Difracción de Rayos X de los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub>



**Figura 3.21.** Rayos X de los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub>

Esto con base en lo mencionado por McBride et al. [55] en su estudio sobre el efecto del dopaje de ceria con lantano. Aunque cabe la posibilidad de que el Au<sup>+</sup>, con radio de 0.130 nm, también se pueda introducir. La mayor expansión de la red de la ceria se presenta en el catalizador con mayor actividad catalítica, es decir, Au-32 (Figura 3.22), a partir de este punto la expansión disminuye a causa de la aglomeración de las partículas de oro en la superficie de CeO<sub>2</sub>. En el 2003 Saltsburg et al. [16] calcularon la cantidad necesaria para tener una fracción atómica del metal óptima, 14% átomos de metal, la cual tiene relación concentración de defectos presentes en la ceria. Esto evita la aglomeraciones de metal y provocando una modificación en la concentración de defectos en el soporte. Esta fracción atómica del metal se relaciona directamente con la actividad de los catalizadores.

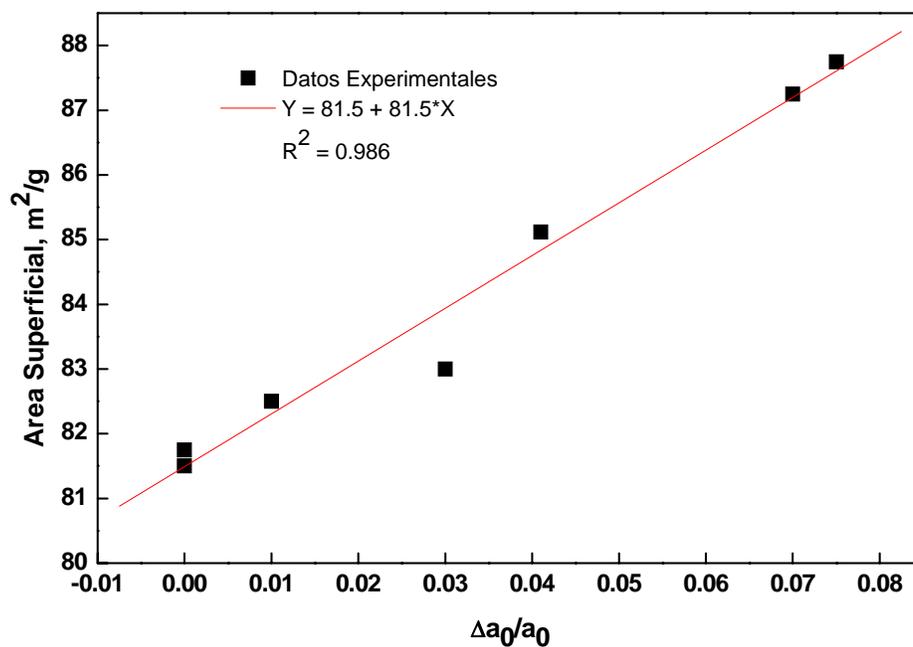


**Figura 3.22.** Expansión de la red en  $\text{CeO}_2$  y el área superficial de los catalizadores de  $\text{Au/CeO}_2$  en función del contenido de oro.

En la Tabla 3.3 se muestra el cálculo realizado a los catalizadores  $\text{Au/CeO}_2$ . Se puede observar que los catalizadores con  $< 0.6\%$  en peso de Au, presentan el incremento mayor en el parámetro de red ( $a_0$ ). En la sección anterior de este capítulo se mostró que el catalizador más activo entre  $80\text{-}130^\circ$  es Au-32. Cabe señalar que el cálculo realizado por Saltburg et al. [37] está relacionado a la actividad durante la reacción de desplazamiento de gas de agua y el porcentaje atómico del metal, y no para PROX-CO. Estos resultados comprueban que la presencia de oro afecta la estructura cristalina de la ceria. Se puede observar, en la Figura 3.22, que existe una relación entre el contenido de oro y el incremento tanto en el área como en el parámetro de red de los catalizadores. En la Figura 3.23, se puede observar que la relación entre el área y la expansión de la red es lineal en el intervalo de contenido de Au utilizado en este trabajo.

**Tabla 3.3** Resumen de los resultados obtenidos por DRX

Catalizador	Au, % en peso	Au, % atómico	$a_0$ CeO <sub>2</sub>
CeO <sub>2</sub>	0	0	5.40
Au-11	0.11	0.05	5.46
Au-29	0.29	0.13	5.47
Au-32	0.32	0.139	5.47
Au-83	0.82	0.36	5.44
Au-104	1.04	0.46	5.43
Au-121	1.21	0.53	5.41
Au-132	1.31	0.58	5.4



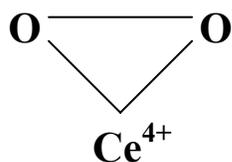
**Figura 3.23** Relación entre fisiorción de N<sub>2</sub> y DRX de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>

### 3.9 Existencia de especies peróxidos y superóxidos en los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub>

La ceria ha sido utilizada ampliamente como aditivo para los catalizadores que son empleados en los convertidores catalíticos de tres vías. También se han estudiado los cambios que tiene la ceria cuando se dopa con tierras raras, por ejemplo La o Nd, que causan que se mejore la capacidad de almacenar oxígeno y que la constante de red de la ceria tenga un incremento con la mayoría de las tierras raras que utilizaron Weber et al. [56, 57], excepto Tb y Pr. Además, reportaron que al dopar CeO<sub>2</sub> con La, la banda característica del espectro Raman de la ceria, el cual se encuentra en una frecuencia de 464 cm<sup>-1</sup> (Raman shift, del inglés), se mueve a mayor o menor frecuencia. La banda del espectro Raman a 464 cm<sup>-1</sup>, se denomina F<sub>2g</sub>, e indica una simetría en donde los átomos de oxígeno oscilan alrededor de cada catión de Ce. Cuando la banda se mueve hacia menor frecuencia se relaciona con un cambio en el tamaño de cristal de la ceria y con el aumento en la presencia de vacancias en CeO<sub>2</sub> [57, 58]. Estudios posteriores de McBride et al. [57] muestran una nueva banda a 570 cm<sup>-1</sup>, el cual se asignó a las vacancias presentes en CeO<sub>2</sub>, las cuales pueden aumentar su número cuando CeO<sub>2</sub> se dopa con tierras raras o con cualquier catión trivalente, por ejemplo La<sup>+3</sup>, Pr<sup>+3</sup>, Nd<sup>+3</sup>, Eu<sup>+3</sup>, Gd<sup>+3</sup> o Tb<sup>+3</sup>, y que el cambio en el parámetro de red depende del radio iónico del dopante. Además, se menciona que es necesaria la formación de vacancia para balancear la carga de la ceria al incorporar dos iones, por ejemplo de La<sup>3+</sup>. También mencionan que la presencia de vacancias incrementa la velocidad de difusión del oxígeno, mejorando la capacidad de la ceria para almacenar y liberar oxígeno.

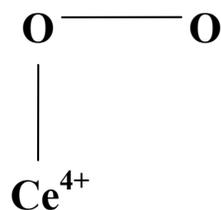
Estudios posteriores realizados por d'Itri et al. con ceria [59] encontraron dos bandas adicionales en la región de mayor energía, entre 877-831 y 1135-1127, cm<sup>-1</sup>. Después de un amplio estudio, utilizando O<sub>2</sub>, estos picos fueron atribuidos a la formación

de especies superóxidos,  $O_2^-$ , y peróxidos,  $O_2^{2-}$ . La formación de ambas especies, peróxidos y superóxidos, son debidas a adsorción de  $O_2$  en la ceria, esto causa una reconfiguración en su estructura de la siguiente manera [59]:



**Peróxido**

877 – 831  $cm^{-1}$



**Superóxido**

1137 – 1120  $cm^{-1}$

Guzmán et al. [60], al adicionar oro a  $CeO_2$ , con una concentración de 1.92% en peso, encontraron que en el espectro Raman, la banda de los peróxidos aparece en 1123  $cm^{-1}$ , y el de los superóxidos en 831  $cm^{-1}$ . Esto indica entonces que el oro es capaz de estabiliza a la ceria, por medio de una interacción Au- $CeO_2$ .

Nuestros resultados de espectroscopia Raman, muestran la banda de  $CeO_2$  en 461  $cm^{-1}$  (Figura 3.24). Se puede observar también, en el espectro del catalizador Au-132, la banda se recorre a menor frecuencia con respecto al de  $CeO_2$ , debido a que el tamaño de cristal de la ceria es menor y que hay mayor presencia de vacancias en el catalizador. En cambio, en la banda presente en el catalizador Au-32, se desplaza a una frecuencia mayor. Esto, de acuerdo a lo discutido anteriormente, es debido a la presencia de vacancias en el soporte y a que el tamaño de cristal de la ceria es mayor.

En la Figura 3.25, se presentan los espectros Raman de  $CeO_2$ , 0.32-Au/ $CeO_2$  y 1.32-Au/ $CeO_2$ . Se observa que todas las muestras presentan la banda de 570  $cm^{-1}$ , asignada a la presencia de vacancias en la estructura de la muestra.

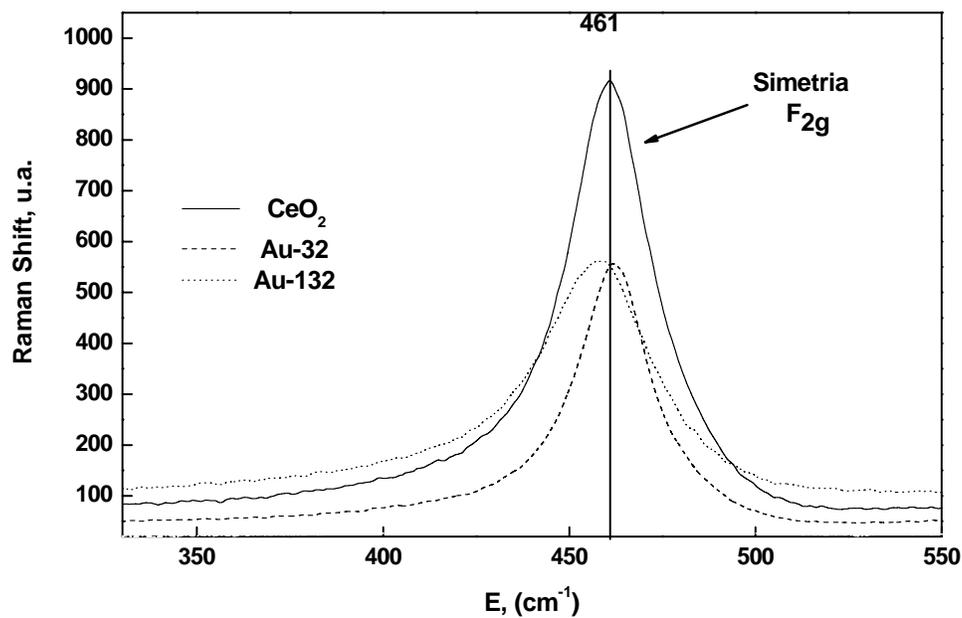


Figura 3.24. Espectro Raman de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>.

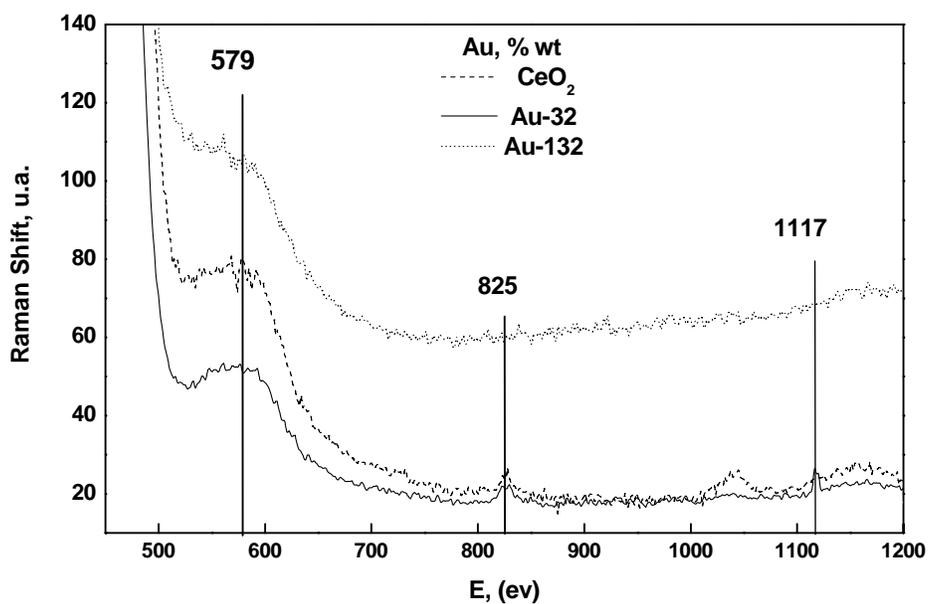
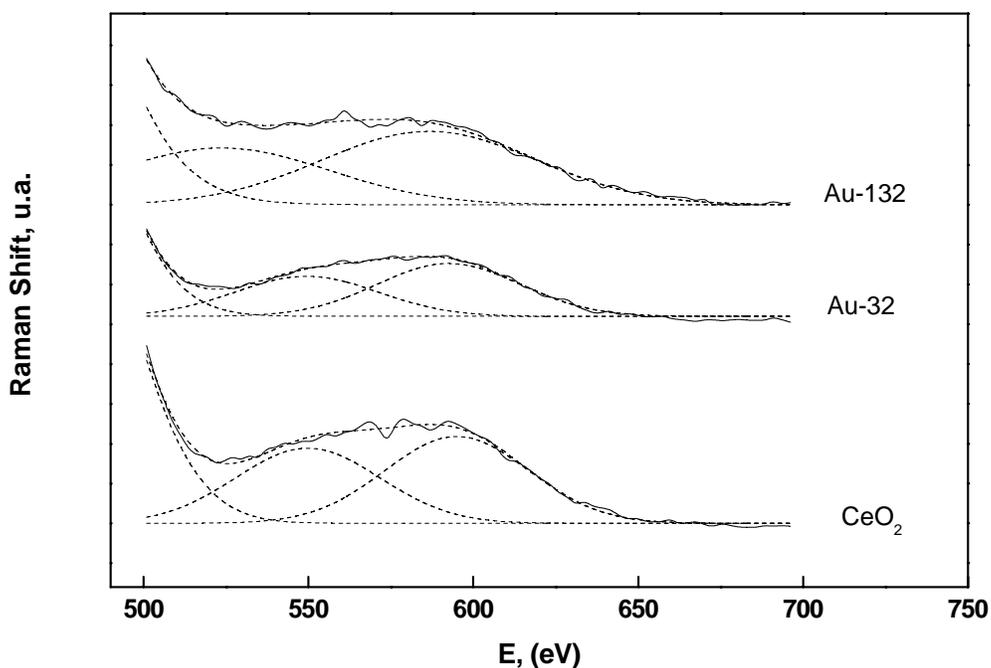


Figura 3.25. Bandas relacionadas con las vacancias (579 cm<sup>-1</sup>), los peróxidos (825 cm<sup>-1</sup>) y superóxidos (1117 cm<sup>-1</sup>)

Una forma de conocer de manera cualitativa si hay un aumento o no en el número de vacancias es por medio de la desconvolución de la banda, en  $570\text{ cm}^{-1}$ , de los catalizadores. Los resultados obtenidos se muestran en Figura 3.26 y en la Tabla 3.4.

**Tabla 3.4** Resultados de la desconvolución de los Espectros de Raman

Catalizador	Área total bajo la curva	Relación $A_{\text{catalizador}}/A_{\text{Ceria}}$
CeO <sub>2</sub>	930	1
Au-32	774	0.6
Au-132	976.5	1.08

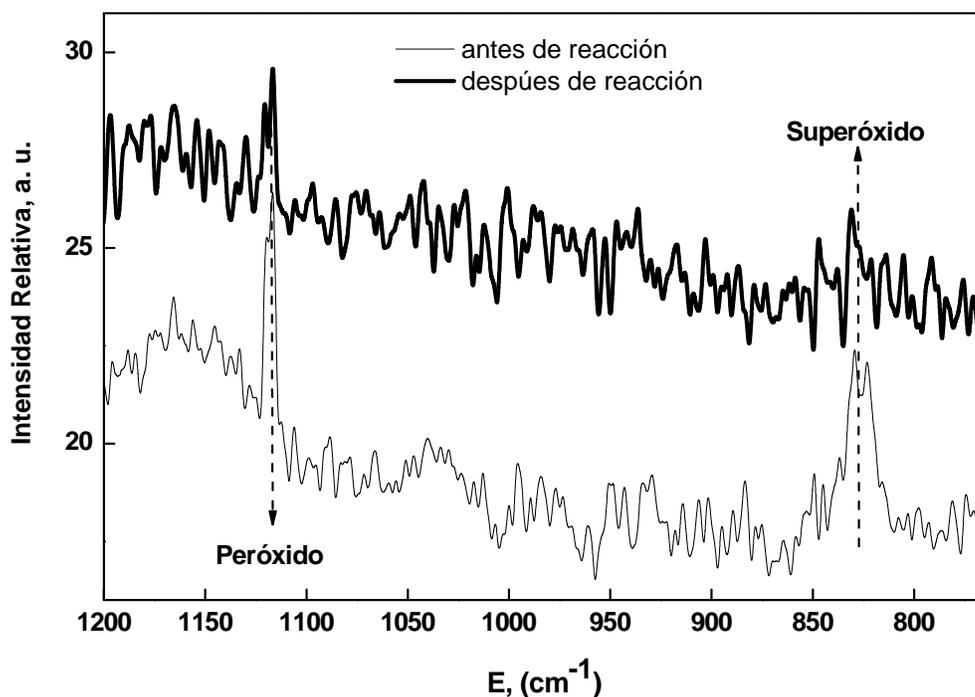


**Figura 3.26** Desconvolución de los espectros de Raman

Como se muestra en la relación de las áreas  $A_{\text{catalizador}}/A_{\text{CeO}_2}$ , hay una disminución de esta en el catalizador Au-32, alrededor del 17%, lo cual sugiere un número menor de

vacancias. Esto se puede asociar a que el oro ocupa ese lugar, siendo el caso contrario en el Au-132 donde se observó un incremento de 5% la presencia de vacancias en el soporte.

Analizando los espectros de Raman a mayor frecuencia, Figura 3.27, encontramos en la ceria la banda asociado a la presencia de peróxidos, en  $825\text{ cm}^{-1}$ , este también se presenta en el espectro del catalizador Au-32.



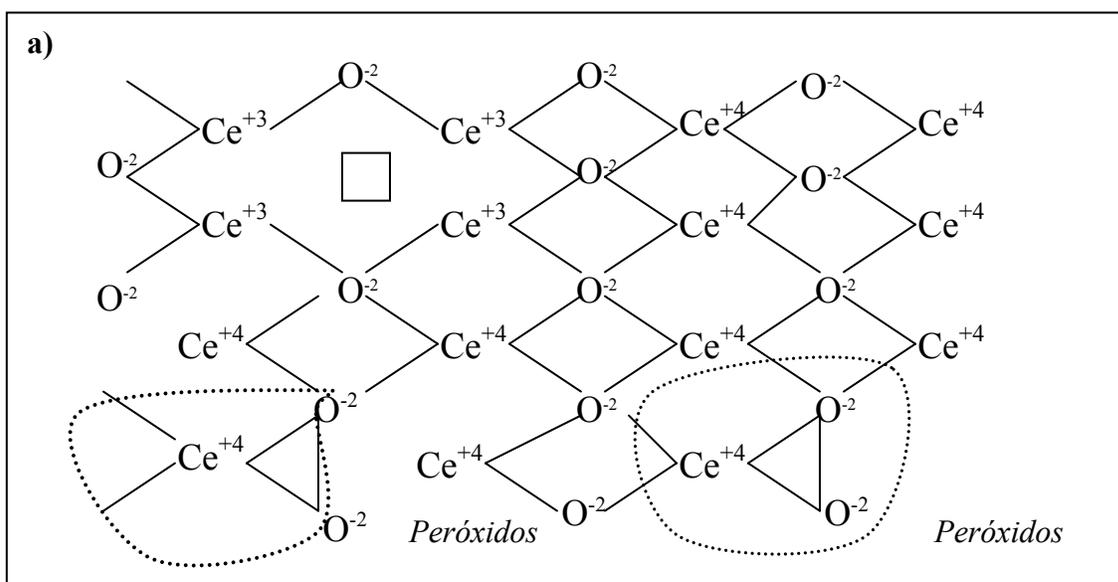
**Figura 3.27.** Se observa que las especies de peróxidos y superóxidos participan en PROX de CO, suministrando oxígeno al oro catiónico y metálico, en el catalizador Au-32.

Además, en este catalizador se puede observar también que el espectro tiene una banda en  $1117\text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica la presencia de superóxidos en  $\text{CeO}_2$ . Estas especies solo se observan en el catalizador Au-32. En el catalizador con mayor contenido de oro, Au-132, no hay presencia de ninguna de las dos especies de óxidos. Esto sugiere que si el oro ocupa las vacancias que se encuentran en la ceria, provoque una reconfiguración de la estructura de la ceria dando lugar a la formación de superóxidos y una expansión en la red. Así, con

base en estos resultados y por lo mencionado por Jenkins et al. [61], se propone el siguiente esquema para la introducción del oro en la red de  $\text{CeO}_2$  y la formación de superóxidos:

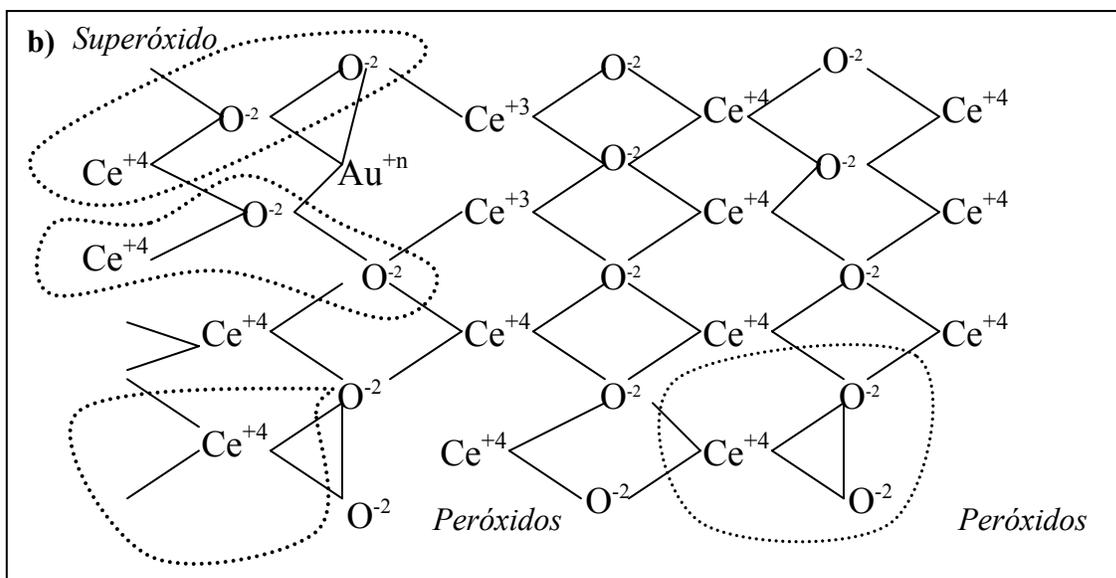
1. Con base en la información obtenida de  $\text{CeO}_2$  por Raman, se tiene en esta estructura la formación de vacancias debido a que la ceria pierde átomos de oxígeno y se forman vacancias en la red cristalina. Además, se tiene la existencia de especies de peróxidos, que frecuentemente se presentan en este tipo de estructuras:

a) Estructura de  $\text{CeO}_2$  con Peróxidos y vacancias ( $\square$ ).



2. Al introducirse el oro catiónico en la estructura de la ceria, toma el lugar donde están presente las vacancias y reconfigura esa parte de la estructura provocando la formación de especies de superóxidos y la disminución de vacancias presentes en el catalizador:

b) La introducción del oro en las vacancias del soporte.



Tomando los espectros Raman de Au-32 (Figura 3.27), antes y después de reacción, muestran que la banda de los peróxidos,  $825\text{ cm}^{-1}$ , y de los superóxidos,  $1117\text{ cm}^{-1}$ , decrece su intensidad después de reacción, esto sugiere la participación de estas especies proporcionando oxígeno al catalizador de oro durante la reacción. Con base en estos últimos resultados, podemos mencionar que la formación de especies de óxidos presentes en Au-32, son las responsables de la alta actividad del catalizador ya que suministran oxígeno durante la reacción, y debido a la ausencia de peróxidos y superóxidos en el catalizador de Au-132 su actividad es menor comparada con la del catalizador Au-32.

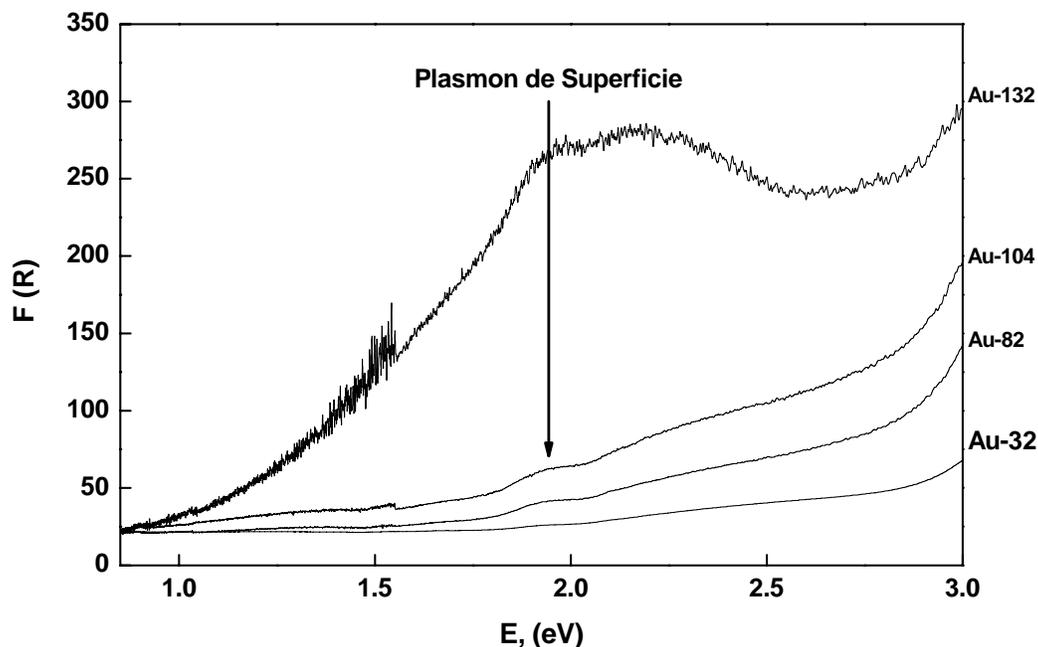
En general, la ceria forma peróxidos sin ayuda del oro, debido a la temperatura de calcinación de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  utilizada para obtener  $\text{CeO}_2$ . Durante este proceso es posible generar vacancias, ya que la ceria pierde oxígeno a esta temperatura [51]. La ausencia de un átomo en la estructura de un sólido se le llama efecto Schottky [61]. Por otro lado, la formación de superóxidos, se debe a que el oro dopa a la ceria con cationes, probablemente ocupando las vacancias de oxígeno y reestructurando a  $\text{CeO}_2$ , a este efecto de llamado Frenkel [62]. Esto solo ocurre, en nuestro caso, a bajo contenido de oro, y en el

caso de Saltburg et al. [37] se logra una expansión mayor debido a que la ceria que utilizan contiene mayor cantidad de  $Ce^{3+}$ .

### 3.10 Reflectancia Difusa de en la región de Uv-Visible

Los espectros de Uv-visible permiten determinar la presencia de nanopartículas de metales nobles, en una suspensión, o bien en un soporte como en nuestro caso [48-50]. La detección de nanopartículas depende de su forma, propiedades ópticas y del contenido del metal [48-50]. Esto se debe a que existe una fuerte interacción entre la luz y las nanopartículas, a través de la excitación de los electrones de la banda de conducción. A este fenómeno se le conoce como plasmón de superficie, en donde la forma y posición del plasmón dependen del tamaño y forma de las nanopartículas del metal [63-66]; en el caso particular del oro se presenta alrededor de los 520 nm (2.4 eV) [48-50, 63, 65, 66]. Petryakov et al [68] y Corma et al. [69] encontraron una banda alrededor de los 550 nm (2.25 eV) la cual se debe a la presencia de oro catiónico,  $Au^{3+}$ . En la Figura 3.28, se muestran los espectros de los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> en la función Kubelka Munk, F(R). Se puede observar que los catalizadores Au-82, Au-104 y Au-132 presentan el plasmón de superficie lo cual indica la presencia de nanopartículas de oro, a 2.1 eV. Si embargo, en el caso de Au-32, no se observa el plasmón de superficie, lo cual sugiere la presencia de especies catiónicas de oro. Este resultado está en acuerdo con lo observado y discutido en Difracción de Rayos X, Fisisorción de N<sub>2</sub> y espectroscopia Raman, es decir, los catalizadores con mayor contenido de oro, Au-132, Au-104 y Au-82, tienen nanopartículas de oro las cuales se localizan en la superficie cristalina de la ceria, caso contrario con Au-32, por lo que se puede inferir la presencia de  $Au^{+1}$  o  $Au^{+3}$ , el cual es causante de la

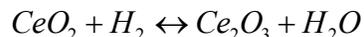
formación de superóxidos y la expansión del parámetro de red de  $\text{CeO}_2$ , además de la actividad catalítica.



**Figura 3.28** Espectros de Uv-visible de los catalizadores de Au/ $\text{CeO}_2$

### 3.11 Reducción a Temperatura Programada

En los patrones de reducción con  $\text{H}_2$  a temperatura programada ( $\text{H}_2$ -TPR) de los catalizadores Au/ $\text{CeO}_2$ , Figura 3.29, se pueden observar dos picos en cada una de las muestras, en el caso de la ceria se presentan a 421 y 763 °C, indicando la siguiente reducción:

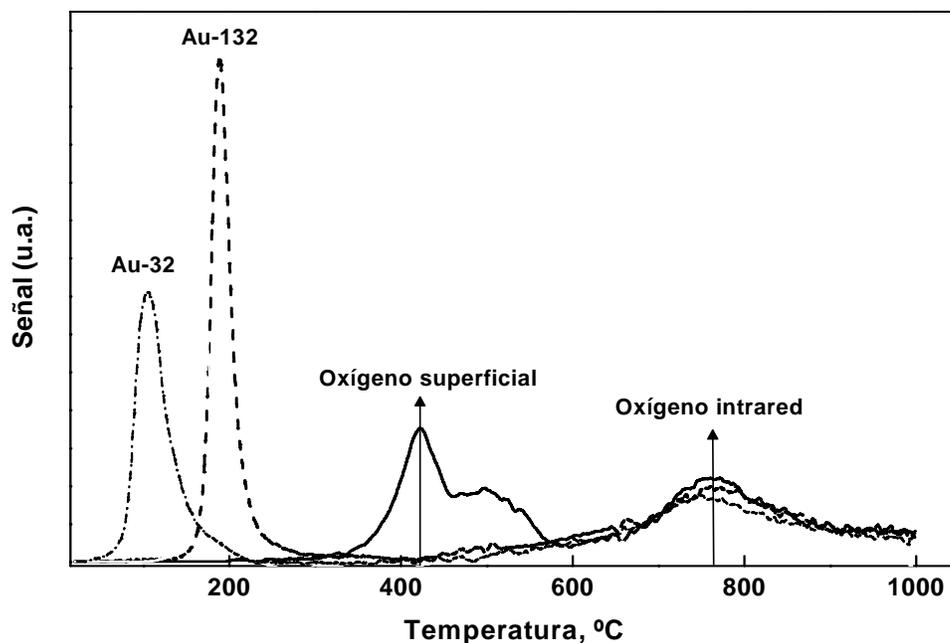


De acuerdo a la literatura, el primer pico, a 421 °C, está relacionado con el oxígeno de la superficie y el segundo, a 763 °C, es el oxígeno almacenado en la estructura de la ceria [41, 70]. En el caso de los catalizadores de oro, el pico que aparece a mayor

temperatura, 763 °C, se mantiene sin cambios significativos lo cual sugiere que el oxígeno contenido en la estructura no depende de la presencia de oro en el soporte y solo es liberado a grandes temperaturas. En el caso de los catalizadores de oro se la reducción que sufre es:



En la Figura 3.28 se puede observar que el patrón de reducción del catalizador Au-132 aparece a una temperatura de 110 °C y el de Au-32 en 188 °C. Calculando las áreas de ambos patrones se encontró que no solo se trataba de la reducción del oro sino también se encuentra en la superficie del soporte. La diferencia en la temperatura de reducción entre ambos catalizadores, de 78 °C, se debe a que el catalizador Au-132 tiene mayor presencia de vacancias, lo cual se demostró en la sección 3.9.



**Figura 3.29** Patrones de reducción a temperatura programada de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> con diferentes contenido de oro.

Además, la presencia de oro en el soporte origina que el oxígeno presente en la cercanía de los cationes de oro reaccione con el H<sub>2</sub> que se adsorbe a menor temperatura en las partículas de oro [37, 70-72]. También, se puede observar que hay mayor consumo de H<sub>2</sub> en Au-32, esto se debe a la cantidad de oro catiónico presente en este catalizador difunda mucho mas de oxígeno de la ceria, [37, 71, 72]. En la Tabla 3.5 se resumen los resultados de TPR-H<sub>2</sub> de los catalizadores.

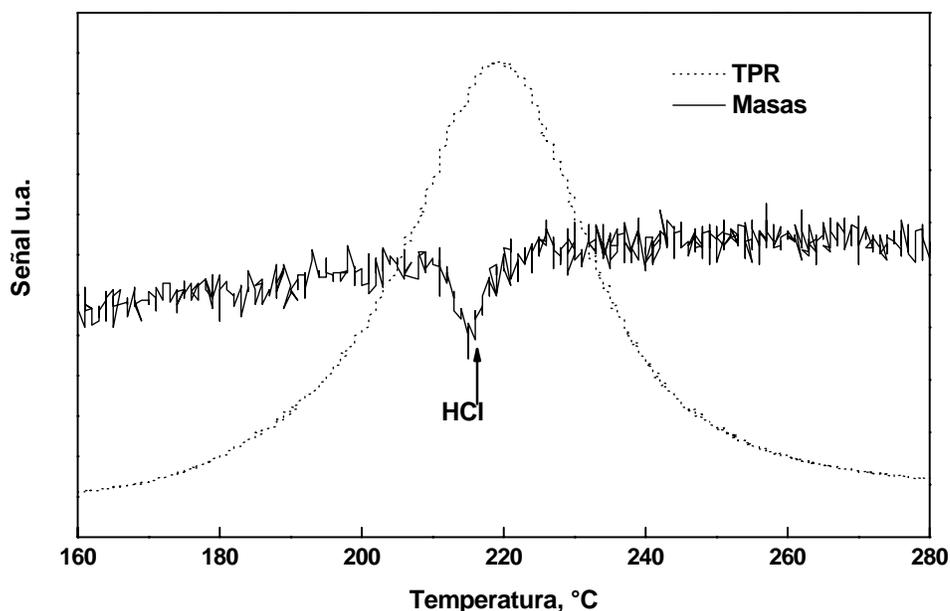
**Tabla 3.5** Consumo de H<sub>2</sub> de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>

Catalizador	Temperatura de reducción, °C		Consumo de H <sub>2</sub> , μmol
	Primer pico	Segundo pico	
CeO <sub>2</sub>	421	763	1388.32
Au-32	188	763	74.3
Au-132	110	763	299.9

Por otro lado, un análisis por Espectrometría de Masas del efluente indicó impurezas de cloro, ya que se forma HCl (Figura 3.30), dando como consecuencia mayor señal en el consumo de H<sub>2</sub> para los catalizadores. También, de manera cualitativa se puede inferir la distribución del metal por la forma en que está presente el patrón de reducción en los catalizadores, es decir, si el pico esta muy esbelto, esto indica que el oro está distribuido homogéneamente, en caso contrario el catalizador no tiene una distribución homogénea de las partículas de oro. Por lo tanto ambos picos de reducción de los catalizadores tiene una forma esbelta lo cual nos indica que la distribución del oro en el soporte es homogénea, este hecho nos permite deducir que el fenómeno de sinterizado no se presentara en los catalizadores [73].

Con base en los resultados de la evaluación catalítica y caracterización encontramos que el catalizador Au-32 es más activo debido a una mayor expansión en el parámetro de red, la formación de especies de peróxidos y superóxidos, mayor disponibilidad de oxígeno en la reacción por parte de la ceria, una dispersión homogénea del metal en la superficie del

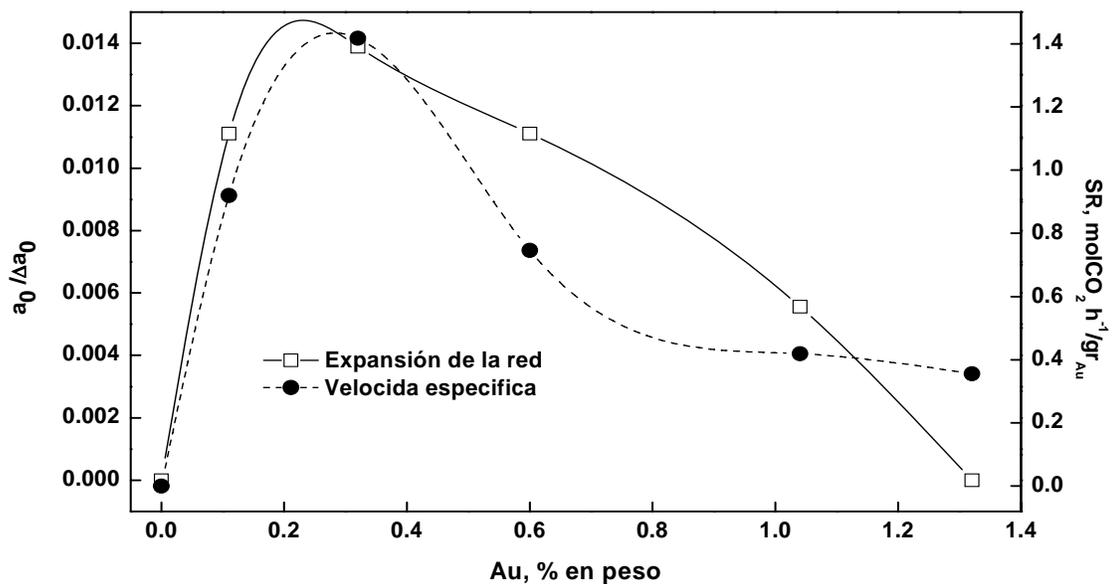
soporte y la presencia de mayor cantidad de oro catiónico (Figura 3.29). También, el aumento en el contenido de oro provoca el aumento en el número de vacancias en el soporte las cuales ayudan a que la difusión del oxígeno de la ceria tenga lugar a una menor temperatura.



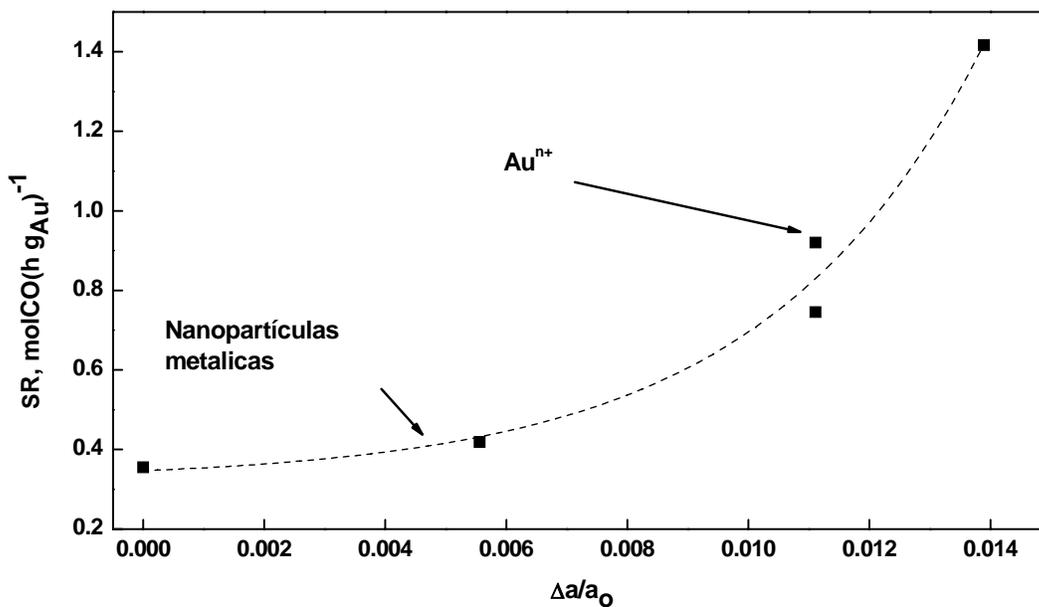
**Figura 3.30.** Formación de HCl en la reducción a temperatura programada

La presencia de nanopartículas de oro en la superficie del catalizador Au-132, evita la formación de especies de peróxidos y superóxidos, y por consiguiente impide que la ceria proporcione oxígeno suficiente durante para la oxidación preferencial de CO. Esto se ve reflejado en la actividad catalítica, Figuras 3.1 y 3.2.

Además de que se encontró una relación entre la actividad de los catalizadores, la expansión de la red y el contenido de oro, la cual se presenta en las Figuras 3.31 y 3.32. En donde se puede observar que los cationes de oro son los responsables de la expansión de la red y de la alta actividad catalítica en la Oxidación Preferencial de CO



**Figura 3.31** Dependencia de la actividad con el contenido de oro en los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>



**Figura 3.32** Aumento de la actividad a medida que aumenta la expansión de la red en los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>

## **Capítulo 4.**

### **CONCLUSIONES**

En este trabajo se desarrolló un método que permite obtener un soporte que permita mayor estabilidad térmica a las nanopartículas de oro, además con este método se tienen pérdidas mínimas de oro, en la síntesis de los catalizadores.

En la evaluación catalítica se observó que el catalizador Au-32 es muy activo, 98.5% de conversión, y selectivos, 51%, en la oxidación de CO en presencia de 35 - 50% H<sub>2</sub>, entre 80 - 130°C con respecto al catalizador Au-132. Los estudios realizados en el efecto de la concentración de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, se observó que ambos promueven la oxidación de CO, entre 80 - 130°C, esto se debe a que el H<sub>2</sub> reduce la temperatura de ignición de la reacción de CO a medida que aumenta la concentración de H<sub>2</sub>. En el caso de O<sub>2</sub>, al incrementar la concentración se aumenta la adsorción del oxígeno en las partículas de oro.

En presencia de H<sub>2</sub>O, no se observa ningún cambio significativo en la conversión y selectividad del catalizador Au-32, debido a que el H<sub>2</sub>O no participa en la reacción. Caso contrario se observó con CO<sub>2</sub>, ya que se presentó una disminución drástica en la actividad, de 12%, pero esta desactivación es reversible, es decir, se trata de una inhibición provocada por la presencia de CO<sub>2</sub>, debido a que se favorece la absorción de esta molécula a menos de 110 °C, pero se demostró que no se tiene ningún efecto permanente en el catalizador, además, este catalizador tolera una concentración menor al 8% de CO<sub>2</sub>.

Además, de la inhibición causada por el CO<sub>2</sub>, se demostró que se favorece la oxidación de H<sub>2</sub> a temperatura mayor de 130 °C y a 250 °C se presenta DGAR, causa el aumento en la concentración de CO y también, se presenta en este tipo de proceso problemas de transferencia de masa.

Con la ayuda de la caracterización de los catalizadores, se pudo explicar la gran actividad que se tiene del catalizador Au-32 sobre los catalizadores con mayor contenido de oro, Au-132 y Au-84. Se encontró que el catalizador Au-32, tiene mayor área superficial y mayor expansión de la red. Esta expansión es causada por la incrustación del oro catiónico,  $Au^{+3}$ , dentro de la estructura de la ceria, ocupando el lugar de las vacancias y formando los superóxido, los cuales junto con los peróxidos participan en la reacción.

Además la presencia de oro ayuda a la difusión del oxígeno contenido en la ceria y se demostró que las vacancias son las responsables de que el catalizador Au-132 difunda el oxígeno a menor temperatura, 110 °C, de  $CeO_2$  y que las vacancias son de gran ayuda para evitar el sinterizado del oro. Y se demostró que los catalizadores con mayor contenido de oro, Au-132, Au-104 y Au-32, presente nanopartículas de oro, y en el caso de oro al no existir el plasmón de superficie se pudo concluir que hay presencia de cationes de oro.

Con todos estos resultados, se encontró que existe de una correlación entre la cantidad de oro, la expansión de la red de  $CeO_2$  y la actividad de los catalizadores. Por lo tanto, se tiene en estos catalizadores una posibilidad de lograr la meta establecida, conversión mayor a 99.5% y selectividad superior a 50%, con menos cantidad de oro y que sean tolerantes a la presencia de  $H_2O$  y  $CO_2$  principalmente.

## REFERENCIAS

1. Hunter P., Oyama S. T., *Control of Volatile Organic Compound Emissions (2000)*, Ed. Wiley Interscience
2. Cabtree G. W., Dresselhaus M. S., Buchanan M. V., *Physics Today (2004)*, 39
3. Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N., *Chemistry Letters (1987)*, 405
4. Bond G. C., *Gold Bulletin (1972)*, 11-13
5. Stephan J. J., Ponc V., *Journal of Catalysis (1976)*, **42**, 1
6. Haruta M., Yamada H., Kobayashi T., Iijima S., *Journal of Catalysis (1989)*, **115**, 301
7. Valden M., Lai X., Goodman D. W., *Science (1998)*, **281**, 1647
8. Valden M., Park S., Lai X., Goodman D. W., *Catalysis Letters (1998)*, **56**, 7
9. Buffet Ph., Borel J. P., *Physical Review A (1976)*, **13**, 2287
10. Knell A., Barnickel P., Baiker A., Wokaun A., *Journal of Catalysis (1992)*, **137**, 306
11. Lin S. D., Bollinger M., Vannice M. A., *Catalysis Letters (1993)*, **17**, 245
12. Schubert M. M., Hackenberg S., van Veen A. C., Muhler M., Plzak V., Behm R. J., *Journal of Catalysis (2001)*, **197**, 113
13. Tsubota S., Cunningham D. A. H., Bando Y., Haruta M., *Preparation of Catalysts VI*, 1995
14. Fierro-González J. C., Gates B. C., *Journal of Physical Chemistry: B (2004)*, **108**, 16999
15. Guzmán J., Gates B. C., *Journal of the American Chemical Society (2004)*, **126**, 2672.
16. Fu Q., Saltsburg H., Stephanopoulos M. F., *Science (2003)*, **301**, 935
17. Brown M. L., Green A. W., *Industrial Engineering Chemical (1960)*, **52**, 841
18. Oh S. H., Sinkevitch R. M., *Journal of Catalysis (1993)*, **142**, 254
19. Kim D. H., Lim M. S., *Applied Catalysis A: General (2002)*, **224**, 27
20. Özkara S., Aksoylu A. E., *Applied Catalysis B: Environmental (2003)*, **251**, 75
21. Kahlich M. J., Gasteiger H. A., Behm R. J., *Journal of Catalysis (1997)*, **171**, 93
22. Schubert M. M., Kahlich M. J., Feldmeyer G., Hüttner M., Hackenberg S., Gasteiger H. A., Behm R. J., *Physical Chemistry Chemistry Physics (2001)*, **3**, 1123
23. Watanabe M., Uchida H., Ohkubo K., Igarashi H., *Applied Catalysis B: Environmental (2003)*, **46**, 595
24. Ito S. I., Fujimori T., Nagashima K., Yuzaki K., Kunimori K., *Catalysis Today (2000)*, **57**, 247
25. Korotkikh O., Farrauto R., *Catalysis Today (2000)*, **62**, 249
26. Avgouropoulos G., Ioannides T., *Applied Catalysis B: Environmental (2003)*, **244**, 155
27. Park J. W., Jeong J. H., Yoon W. L., Jung H., Lee H. T., Lee D. K., Park Y. K., Rhee Y. W., *Applied Catalysis A: General (2004)*, **274**, 25
28. Lui Y., Fu Q., Stephanopoulos M. F., *Catalysis Today (2004)*, **93-95**, 241
29. Mariño F., Descorme C., Duprez D., *Applied Catalysis B: Environmental (2005)*, **58**, 175
30. Torres Sánchez R. M., Ueda H., Tanaka K., Haruta M., *Journal of Catalysis (1997)*, **168**, 125
31. Kahlich M. J., Gasteiger H. A., Behm R. J., *Journal of Catalysis (1999)*, **182**, 430

32. Bethke G. K., Kung H. H., *Applied Catalysis A: General* (2000), **194-195**, 43
33. Schubert M. M., Plzak V., Garche J., Behm R. J., *Catalysis Letters* (2001), **76**, 143
34. Grisel R. J. H., Nieuwenhuys B. E., *Journal of Catalysis* (2001), **199**, 48
35. Grisel R. J. H., Weststrate C. J., Goossens A., Crajé M. W. J., van der Kraan M. A., Nieuwenhuys B. E., *Catalysis Today* (2002), **72**, 123
36. Luengnaruemitchai A., Osuwan S., Grulari E., *International Journal of Hydrogen Energy* (2004), **29**, 429
37. De Jesús J., Deng W., Saltsburg H., Stephanopoulos M. F., *Applied Catalysis A: General* (2005), **291**, 126
38. Rossignol C., Arrii S., Morfin F., Piccolo L., Caps V., Rousset J. L., *Journal of Catalysis* (2005), **230**, 476
39. Landon P., Ferguson J., Solsona B. E., Garcia T., Carley A. F., Herzing A. A., Kiely C. J., Golunski S. E., Hutchings G. J., *Chemical Communications* (2005), 3385
40. Rosynek M. P., *Catalysis Review Sci. Eng* (1977), **16**, 111
41. Trovarelli A., *Catalysis Review: Sci. Eng* (1999), **38**, 439
42. Shido T., Iwasawa Y., *Journal of Catalysis* (1992), **136**, 493
43. Martinez-Arias A., Fernández García M., Gálvez O., Coronado J. M., Anderson J. A., Conesa J. C., Soria J., Munuera G., *Journal of Catalysis*. (2000), **195**, 207
44. Kang M., Song M. W., Lee C. H., *Applied Catalysis A: General* (2003), **251**, 143
45. Zwinjnerburg A., Saleh M., Makkee M., Moulijn J. A., *Catalysis Today* (2002), **72**, 59
46. Oh H. S., Yang J. H., Costello C. K., Wang Y. M., Bare S. R., Kung H. H., Kung M. C., *Journal of Catalysis* (2002), **210**, 375
47. Igarashi H., Uchida H., Suzuki M., Sasaki Y., Watanabe M., *Applied Catalysis A: General* (1997), **159**, 159
48. Hernández J. A., Pérez A., Fuentes G. A., Gómez S. A., *Memoria del XXV Encuentro Nacional AMIDIQ* (2004), 6, Ed. CD ROM
49. Hernández Maldonado J. A., Altuzar F., Soto E., Fuentes G. A., Gómez S. A., *Actas del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis* (2004), 1665, Ed. CD-ROM
50. Hernández Maldonado J. A., Pérez Román A., Gómez S. A., *Memoria del XXVII Encuentro Nacional AMIDIQ* (2006), 1, Ed. CD-ROM
51. Gregg S. J., Sing K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity* (1982), 2a edición.
52. Adachi, G., Imanaka N., *Chemical Review* (1998), **98**, 1479
53. Liu W., Stephanopoulos M. S., *Journal of Catalysis* (1995), **153**, 304
54. Liu W., Stephanopoulos M. S., *Journal of Catalysis* (1995), **153**, 317
55. Bernal S., Calvino J. J., Cifredo G. A., Rodríguez Izquierdo J. M., *Journal of Physical Chemistry*, (1995), **99**, 11794
56. McBride J. R., Hass K. C. Poindexter B. D., Weber W. H., *Journal Applied Physics* (1994), **76**, 2435
57. Weber W. H., Hass K. C., McBride J. R., *Physical Review B* (1992), **48**, 178
58. Spanier J. E., Robinson R. D., Zhang F., Chan S. W., Herman I. P., *Physical Review* (2001), **64**, 245407-1
59. Pushkarev V. V., Kovalchuk V. I., d'Itri J. L., *Journal of Physical Chemical* (2004), **108**, 5341
60. Guzmán J., Carrettin S., Corma A., *Journal of the American Chemical Society* (2005), **127**, 3286

61. Liu Z. P., Jenkins S. J., King D. A., *Physical Review Letters*. (2005), **94**, 196102-1
62. Gersten J. I., Smith F. W., *The Physics and Chemistry of Materials* (2001), Ed. Wiley-Interscience
63. Mulvaney P., *Langmuir* (1996), **12**, 788
64. Bidet C., Badri A., Lavalley J. C., *Journal of Physical Chemical* (1994), **98**, 6392
65. Link S., M. A. El-Sayed, *Journal of Physical Chemical: B* (1999), **103**, 4212
66. Maaza M., Nemraoui O., Sella C., Beye A. C., *Gold Bulletin* (2005), **38**, 100
67. Barnes W. L., Dereux A., Ebbesen T. W., *Insight Review Articles* (2003), **424**, 824
68. Petryakov A. N., Lunin V. V., Kharlanov A. N., Bogdanchikova N. E., Tuzovskoya I. V., *European Physics J. D.* (2003), **24**, 307
69. Guzmán J., Corma A., *Chemical Communications* (2005), 730
70. Piras A., Trovarelli A., Dolcetti G., *Applied Catalysis B: Environmental* (2000), **28**, L77
71. Fu Q., Kudriavtseva S., Salsburg H., Stephanopoulos M. F., *Chemical Engineering Journal* (2003), **93**, 41
72. Fu Q., Deng W., Salsburg H., Stephanopoulos M. F., *Applied Catalysis B: Environmental* (2005), 56, 57
73. Campbell C. T., Peden C. H., *Science* (2005), **309**, 713
74. Lang's *Handbook of Chemistry* (1973), **11**, Ed. Mc Graw Hill
75. Bond G. C., Thompson D. T., *Gold Bulletin* (2000), **33**, 41
76. Smith J. M., Van Ness H. C., Abbott M. M., *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química* (2000), Ed McGraw Hill
77. Sharma S., Vohs J. M., Gorte R. J., Jen H. W., *Journal of Catalysis* (2000), **190**, 199
78. Cotton F. A., Wilkinson G., *Química Inorgánica Básica* (1978), Ed. Limusa

## APÉNDICE A

### A.1. Introducción

El oro, del latín *aurum*, se conoce desde la antigüedad, de hecho existen jeroglíficos egipcios de 2600 A. C. que describen al metal. El oro se ha empleado como símbolo de pureza, valor, realeza, etc., su valor se ha empleado como estándar para muchas monedas a lo largo de la historia. El oro y sus diversas aleaciones se emplean en joyería, en la fabricación de monedas y como patrón monetario en muchos países.

Debido a su buena conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión, así como una buena combinación de propiedades químicas y físicas, se comenzó a emplear a finales del siglo XX como metal en la industria y en la electrónica. Otras aplicaciones son

- La alta conductividad eléctrica y resistencia a la oxidación han permitido un amplio uso como capas delgadas electrodepositadas sobre la superficie de conexiones eléctricas para asegurar una conexión buena, de baja resistencia.
- Como el oro puede formar fuertes amalgamas con el mercurio, a veces se emplea en empastes dentales.
- El ácido cloroaúrico se emplea en fotografía.
- El isótopo de oro  $^{198}\text{Au}$ , con un período de semidesintegración de 2.7 días, se emplea en algunos tratamientos de cáncer y otras enfermedades.
- Se emplea como recubrimiento protector en muchos satélites debido a que es un buen reflector de la luz infrarroja.
- El oro coloidal (nanopartículas de oro) es una solución intensamente coloreada que se está estudiando con fines médicos y biológicos. También es la forma empleada como pintura dorada en cerámicas.

El oro es un elemento químico de número atómico 79 situado en el grupo 11 de la tabla periódica. Su símbolo es Au, es un metal de transición, blando, brillante, amarillo, pesado que no reacciona con la mayoría de productos químicos, no es afectado por el aire, pero es sensible al cloro, al agua regia y tiene una alta resistencia a la alteración química por parte del calor y la humedad. Es considerado, por algunos, como el elemento más bello de todos y es el metal más maleable y dúctil que se conoce. Se trata de un metal muy denso, con un alto punto de fusión y una alta afinidad electrónica. Sus estados de oxidación más importantes son +1 y +3. También se encuentra en el estado de oxidación +2, así como en estados de oxidación superiores, pero son menos frecuentes. Es un buen conductor del calor y de la electricidad. También forma cúmulos de oro (*cluster*). En este tipo de compuestos hay enlaces entre los átomos de oro (Au-Au). A algunos de estos compuestos se les denomina "oro líquido". En la Tabla A.1 se presenta un resumen de las propiedades del oro [74]. Debido a que el oro es relativamente inerte, se suele encontrar como metal, a veces como pepitas grandes, pero generalmente se encuentra en pequeñas inclusiones en algunos minerales, pizarra, rocas metamórficas y depósitos aluviales originados de estas fuentes y el tricloruro de oro ( $\text{AuCl}_3$ ) y el ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) son algunos de los compuestos más comunes de oro. Sudáfrica es el principal productor de oro cubriendo aproximadamente dos tercios de la demanda global de oro. Hay una gran cantidad de oro en los mares y océanos, siendo su concentración de entre  $0.1 \mu\text{g/kg}$  y  $2 \mu\text{g/kg}$ , pero, en este caso, no hay hasta ahora ningún método rentable para obtenerlo.

El oro se extrae por lixiviación con cianuro. El uso del cianuro facilita la oxidación del oro formándose  $\text{Au}(\text{CN})_2^{2-}$  en la disolución. Para separar el oro se vuelve a reducir empleando, por ejemplo, zinc. Se ha intentado reemplazar el cianuro por algún otro ligando

debido a los problemas ambientales que genera, pero, o no han resultado rentables o bien son también tóxicos.

El método más utilizado para conocer la concentración de oro en un sólido es utilizando agua regia, para disolverlo. El líquido se utiliza posteriormente para determinar el oro por método gravimétrico (por peso) o mediante espectroscopia de Absorción Atómica. El cuerpo humano no absorbe bien este metal, y sus compuestos no suelen ser muy tóxicos. Sin embargo, hasta el 50% de pacientes con artrosis tratados con medicamentos que contenían oro han sufrido daños hepáticos y renales.

**Tabla A.1** Propiedades fisicoquímicas de Au [74, 75]

Radio atómico (A)	1.44
Radio covalente (A)	1.34
Estructura cristalina	fcc
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	19.32
Punto de fusión (°K)	1337.59
Punto de ebullición (°K)	3081
Calor específico J/g°K	0.13
$k$ (W/cm°K)	3.14
E° (V)	-1.68
Función trabajo (eV)	5.1
Valencias estables	1, 3
Electronegatividad	2.4

## APÉNDICE B. DETERMINACIÓN DE SELECTIVIDAD Y TERMODINÁMICA

### B.1. Introducción

La ciencia de la termodinámica nació de la necesidad de describir el funcionamiento de las maquinas de vapor que surgieron en el siglo XIX, además de establecer los límites de lo que esta podrían realizar. Así como su nombre lo indica, es la energía desarrollada por el calor, con aplicaciones obvias a las maquinas térmicas. De cualquier modo, los principios observados, válidos para las maquinas, se ha generalizado sin dificultad y ahora se conocen como las leyes de la termodinámica. La validez de estas leyes estriba en la ausencia de experiencias contrarias. Así, la termodinámica, comparte con la mecánica y el electromagnetismo la base sobre la que se sustentan estas leyes primordiales.

Las consideraciones termodinámicas no establecen la rapidez de los procesos químicos o físicos. La rapidez depende de las fuerzas impulsoras y de la resistencia, aunque las fuerzas impulsoras son variables termodinámicas, no lo son las resistencias.

En muchas de las reacciones catalíticas como hidrogenación selectiva de aldehídos  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados, oxidación preferencial de algún compuesto, por ejemplo  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  o  $\text{CO}$ , los parámetros más importantes son la actividad catalítica, la selectividad hacia el producto deseado y el rendimiento. En nuestro caso la actividad catalítica, es decir, la conversión, y la selectividad son los parámetros a tomar en cuenta para conocer si nuestros catalizadores son activos.

A continuación se presenta el desarrollo para obtener la selectividad y un parámetro adicional que es  $\lambda$ , el cual relaciona la concentración de  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$ . Además del estudio termodinámico de este proceso para conocer las limitaciones del mismo.

## B.2 Selectividad hacia CO<sub>2</sub> y obtención de λ.

Tenemos las siguientes definiciones:

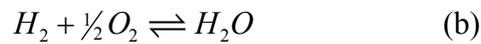
Conversión de CO:

$$X_{CO} = \frac{[CO]^0 - [CO]}{[CO]^0} \quad (1)$$

Conversión de O<sub>2</sub>:

$$X_{O_2} = \frac{[O_2]^0 - [O_2]}{[O_2]^0} \quad (2)$$

Las reacciones involucradas en PROX son:



Realizando el balance de masa obtenemos las siguientes ecuaciones:

$$[CO] = [CO]^0 - \xi_1 \quad (3)$$

$$[H_2] = [H_2]^0 - \xi_2 \quad (4)$$

$$[O_2] = [O_2]^0 - \frac{1}{2}(\xi_1 + \xi_2) \quad (5)$$

$$[CO_2] = \xi_1 \quad (6)$$

$$[H_2O] = \xi_2 \quad (7)$$

De la ec. (3) tenemos:

$$\xi_1 = [CO]^0 - [CO] \quad (8)$$

Y de la ec. (4):

$$\xi_2 = [H_2]^0 - [H_2] \quad (9)$$

De la ec (5) tenemos:

$$\xi_1 + \xi_2 = 2\left([O_2]^0 - [O_2]\right) \quad (10)$$

Sustituyendo en la ec (10), las ecs (6) y (7):

$$2\left([O_2]^0 - [O_2]\right) = [CO_2] + [H_2O] \quad (11)$$

Definamos la selectividad hacia CO<sub>2</sub> como:

$$S_{CO_2} = \frac{\xi_1}{[CO_2] + [H_2O]} \quad (12)$$

Sustituyendo  $\xi_1$ :

$$S_{CO_2} = \frac{[CO]^0 - [CO]}{2\left([O_2]^0 - [O_2]\right)}$$

Sustituyendo la conversión de CO y de O<sub>2</sub>:

$$S_{CO_2} = \frac{[CO]^0 X_{CO}}{2[O_2]^0 X_{O_2}}$$

Definamos el parámetro  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{2[O_2]^0}{[CO]^0} \quad (13)$$

Entonces tenemos que:

$$S_{CO_2} = \frac{X_{CO}}{\lambda X_{O_2}} \quad (14)$$

O bien, sustituyendo  $\xi_1$  en la ec. (12)

$$S_{CO_2} = \frac{[CO]^0 - [CO]}{[CO_2] + [H_2O]}$$

Tenemos:

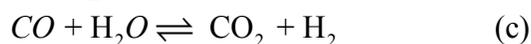
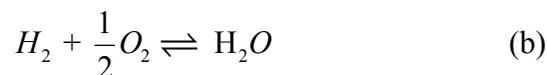
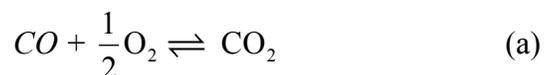
$$S_{CO_2} = \frac{X_{CO} [CO]^o}{X_{CO} [CO]^o + X_{H_2} [H_2]^o}$$

Si  $X_{H_2} [H_2]^o \ll X_{CO} [CO]^o$  entonces

$$S_{CO_2} = 1$$

## B.2 TERMODINÁMICA DE LA REACCIÓN

Nuestro proceso presenta las siguientes reacciones:



En la Tabla B.1 tenemos las propiedades de formación de los compuestos involucrados en el proceso.

**Tabla B.1** Propiedades de formación de los compuestos que intervienen en PROX-CO [76]

Compuesto	$\Delta H_f^\circ$ (J/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (J/mol)
CO	-110525	-137169
H <sub>2</sub>	0	0
O <sub>2</sub>	0	0
CO <sub>2</sub>	-393509	-394359
H <sub>2</sub> O	-241818	-228572

Para calcular el calor, la energía libre de Gibas de las reacciones involucradas y la constante de equilibrio empleamos las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H_{rxn}^{\circ} = \Delta H_{prod}^{\circ} - \Delta H_{reac}^{\circ} \quad (d)$$

$$\Delta G_{rxn}^{\circ} = \Delta G_{prod}^{\circ} - \Delta G_{reac}^{\circ} \quad (e)$$

$$K^{298K} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{rxn}^{\circ}}{RT}\right) \quad (f)$$

En base en estas ecuaciones, en la Tabla B.2 se tiene los resultados para este proceso:

**Tabla B.2** Propiedades de las reacciones involucradas en la PROX-CO

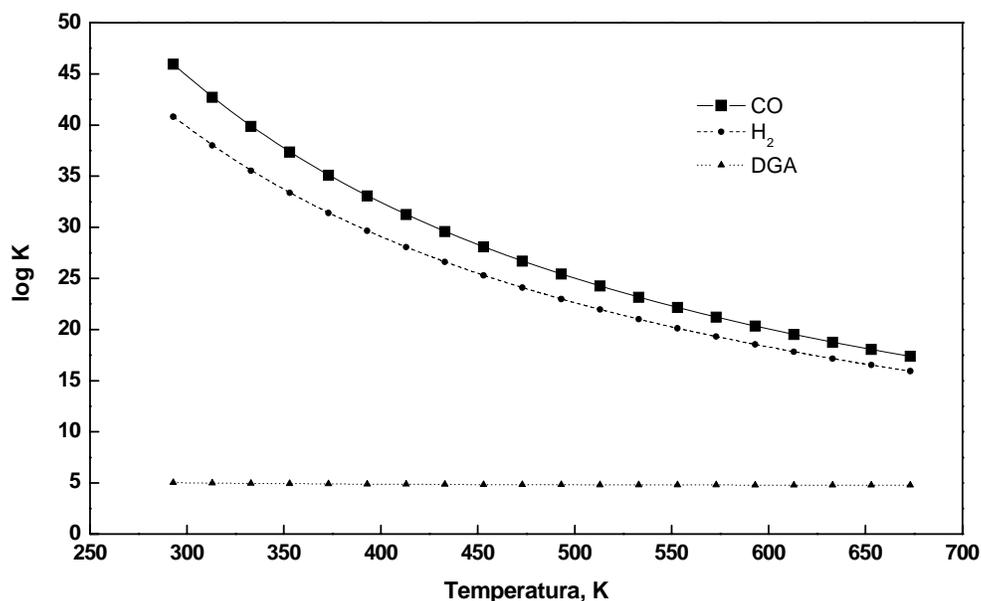
Reacción	$\Delta H_{rxn}^{\circ}$ , (KJ/mol)	$\Delta G_{rxn}^{\circ}$ , (KJ/mol)	$K^{298K}$
1	-283	-257.2	$1.21 \times 10^{45}$
2	-241.8	-228.6	$1.16 \times 10^{40}$
3	-41.2	-28.6	$1.04 \times 10^5$

Como se puede observar las tres reacciones son exotérmicas y espontáneas e irreversibles. Pero estas propiedades dependen de la temperatura; para conocer la constante de equilibrio entre 298-673 K, se utiliza la siguiente expresión:

$$K^{T_2} = K^{298K} \exp\left(\int_{298}^{T_2} \frac{\Delta H_{rxn}^{298K} + \int_{298}^T \sum \alpha_i C_{p_{rxn}}^i dT}{RT^2}\right) \quad (g)$$

En la Figura B.1, se observa que no existe limitaciones termodinámicas para tener una conversión muy alta, mayor a 99%, y que la competencia real esta entre la oxidación de CO e H<sub>2</sub>, ya que en Desplazamiento de Gas de Agua (DGA) tiene una constante mucho

menor a comparación de las otras dos reacciones. Por lo tanto las limitaciones existentes en este proceso son por la parte cinética.



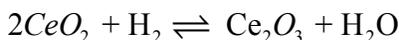
**Figura B.1** Efecto de la temperatura en el equilibrio de las reacciones implicadas en PROX, ■ CO, ● H<sub>2</sub>, ▲ DGA

## APÉNDICE C. CUANTIFICACIÓN DEL CONSUMO DE H<sub>2</sub> y EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE Au

### C.1 INTRODUCCIÓN

Los estudios de Reducción a Temperatura Programada con H<sub>2</sub> (TPR), son útiles para conocer a que temperatura y cuanto H<sub>2</sub> se necesita para reducir a una especie, por ejemplo de un metal. A veces en un mismo material se tiene mas de un pico, esto depende por lo general al numero de valencia que el material tiene. En el primer pico que tiene aparecer en este tipo de casos se asocia a una interacción débil entre el metal y el soporte, y el segundo una interacción fuerte con una fracción del metal. En nuestro caso en particular el soporte presenta dos picos. El primero se debe a la desorción del O<sub>2</sub> superficial del

soporte y el segundo a la desorción de O<sub>2</sub> que se encuentra dentro de la red del cristal y obedece a la siguiente reducción de la ceria [77]:



En el caso particular del oro se presenta la siguiente reducción:



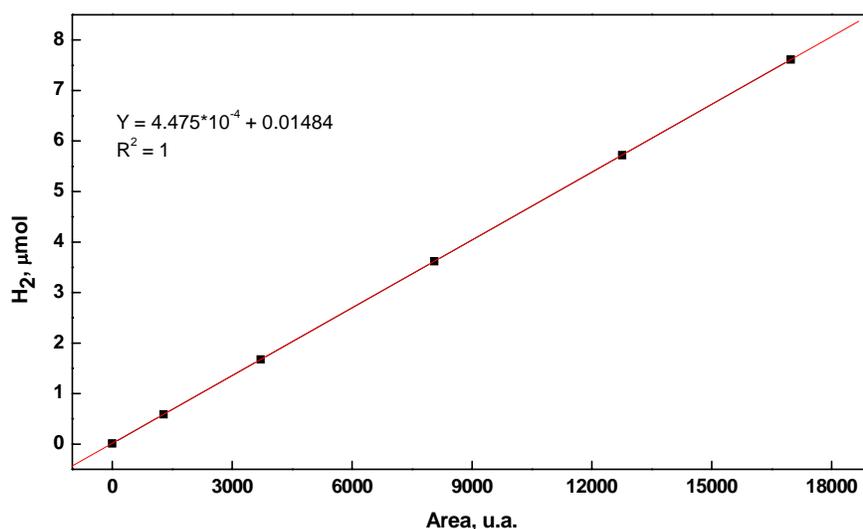
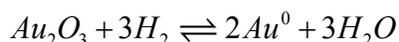
En cuanto a los catalizadores, el primer pico se debe además de la difusión del O<sub>2</sub> superficial de la ceria, en la reducción del Au y el segundo es la reacción que se tiene entre el H<sub>2</sub> y el O<sub>2</sub> contenido dentro de la estructura del cristal del soporte. Debe señalarse que se puede conocer de manera cualitativa la distribución del metal en el soporte, si el catalizador presenta un pico de reducción muy esbelto, significa que el metal está bien distribuido en el soporte.

En cuanto al efecto que tiene el tamaño de partícula sobre las propiedades físicas y químicas del oro, en especial en la temperatura de fusión, la cual decrece de manera directa con la reducción en el tamaño de la partícula de oro, provocando el sinterizado de las partículas. Por lo cual, Buffet et al. [9] en los años 70's, desarrolló una correlación para conocer el tamaño de partícula óptimo en el cual no se presenta sinterizado.

A continuación tenemos el análisis con el cual se obtuvo la manera de cuantificar el consumo de H<sub>2</sub> y se presentan los resultados de utilizar la correlación de Buffet para la temperatura de fusión del oro en relación al diámetro de la partícula.

## C.2 CONSUMO DE H<sub>2</sub>

Para obtener una curva de calibración se empleó un sólido impregnado con diferente porcentaje de Cu, de 0-2% en peso, para construir una curva de calibración (Figura C.1). Esta relaciona el área bajo la curva de los perfiles de reducción con los  $\mu\text{moles}$  de H<sub>2</sub> consumidos por la muestra. A continuación, se calculó el área bajo la curva de cada pico en los perfiles de TPR para los catalizadores y se cuantificó así el consumo de H<sub>2</sub> para cada uno. Los resultados se muestran en la sección 3.10, Tabla 3.5. Para los cuales se utilizó la siguiente reacción [78]:



**Figura C.1** Curva de calibración para conocer el consumo de H<sub>2</sub>

## C.3 EFECTO QUANTUM

Para el caso de las partículas de oro se tiene dos modelos para conocer la temperatura de fusión de las partículas [9]:

$$r_s^2 (\theta - 1) + r_s [3.41 \cdot 10^{-10} - 7.01 \cdot 10^{-10} (\theta - 1)] + 2.9 \cdot 10^{-21} = 0 \quad \text{C.1}$$

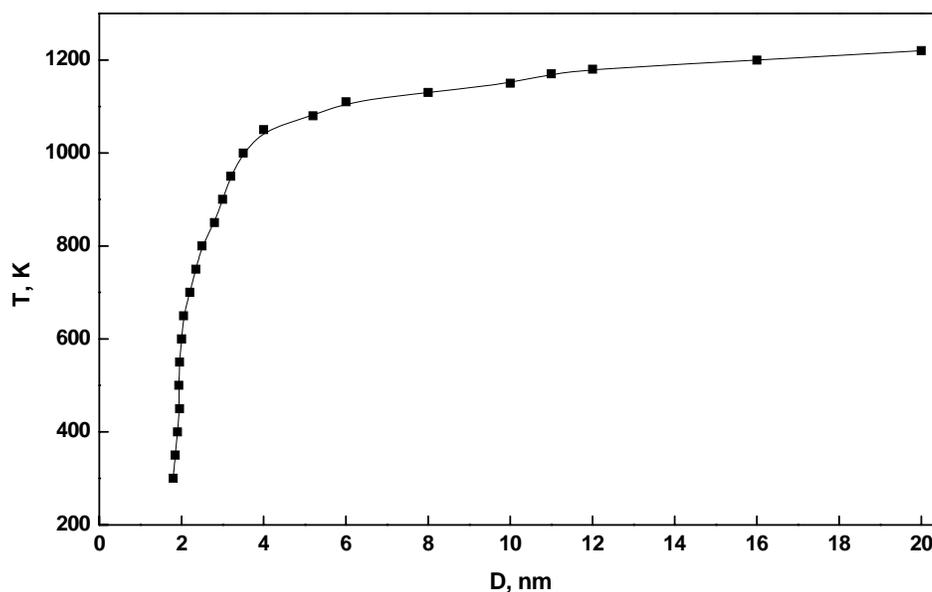
$$r_s^{*2} \ln \theta + r_s^* [1.69 \cdot 10^{-9} - 1.25 \cdot 10^{-10} - 0.976 \delta \ln \theta] + 1.22 \cdot 10^{-10} \delta = 0 \quad \text{C.2}$$

Donde:  $\theta = \frac{T}{T_0}$

$$\delta = 6.2 \text{ \AA}$$

$$T_0 = 1336 \text{ K}$$

En la figura C.3, se presenta la dependencia que tiene la temperatura de fusión del oro con su tamaño de partícula.



**Figura C.3** Correlación de Buffet et al [9]

---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
IZTAPALAPA**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

***" Oxidación Preferencial de CO  
sobre catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> "***

PRESENTA

I. Q. José Alfredo Hernández Maldonado



**Casa abierta al tiempo**  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ASESOR

Dr. Sergio Antonio Gómez Torres



SINODALES

Dra. Margarita Viniegra  
Dr. Juan Carlos Fierro González  
Dr. Sergio A. Gómez Torres

Septiembre 2006